

# **Naturaleza de las esmectitas del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería) en relación con la roca madre y/o con los procesos posteriores a la bentonitización**

(Implicaciones Analógicas para la Barrera de Ingeniería de un Almacenamiento de Residuos Radiactivos)

Pelayo, M.; Pérez del Villar, L.; García Romero, E.

## **RESUMEN**

El yacimiento de bentonita Morrón de Mateo se está estudiando como análogo natural del efecto térmico y geoquímico que puede esperarse en la barrera de arcilla de un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos, debido al decaimiento radiactivo de los productos de fisión y del efecto de la oxidación del contenedor.

El yacimiento presenta un domo volcánico que intruyó a través de una formación volcano-sedimentaria formada por capas de material piroclástico, epiclástico y calcarenitas bioclásticas. La intrusión del domo provocó un proceso metasomático hidrotermal que afectó a las capas de calcarenitas próximas.

En este trabajo se han caracterizado las bentonitas del sector NE del yacimiento. Se han estudiado rocas piroclásticas (tobas blancas), rocas epiclásticas (*mass flow*) y brechas andesíticas, todas alteradas hidrotermalmente. Las muestras están compuestas por feldespatos, cuarzo y anfíboles, que son minerales heredados y por filosilicatos, zeolitas, cristobalita y calcita, que son neoformados. Las tobas blancas contienen la mayor cantidad de filosilicatos, concretamente esmectita dioctaédrica, tipo montmorillonita. La formación *mass flow* y la de las brechas andesíticas contienen mayor proporción de minerales heredados y los filosilicatos son esmectitas dioctaédricas, tipo beidellita y un interestratificado ordenado clorita/esmectita (corrensita). Las esmectitas de la formación *mass flow* presentan un mayor contenido en Fe y Mg y mayor heterogeneidad química, como consecuencia de la naturaleza de la roca madre, puesto que son rocas epiclásticas que engloban materiales de distinta composición.

La presencia de corrensita en la formación *mass flow* sugiere que en el área de Morrón de Mateo, posterior al proceso de bentonitización, se produjo un proceso incipiente de alteración propilítica, que transformó la esmectita rica en Fe y Mg en corrensita. Esta transformación probablemente fue favorecida por la intrusión del domo, que produjo un incremento de la temperatura y aportó las soluciones con Fe y Mg. Además, produjo la transformación de calcita en carbonatos de Mg-Fe-Mn y las esmectitas ricas en Al en esmectitas ricas en Fe y Mg, tal como ha sido descrito en Pérez del Villar et al. (2003, 2005).

## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---

El almacenamiento geológico profundo (AGP) está considerado internacionalmente como la solución más segura y viable para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA). La mayor parte de los programas nacionales consideran un sistema formado por una serie de barreras, entre las que se encuentra la denominada barrera de arcilla, que estaría formada por bentonita compactada muy rica en esmectita, que se colocaría rodeando a las cápsulas y en contacto con la formación geológica. Entre las funciones que debe cumplir la barrera de arcilla se encuentran: minimizar el acceso de agua a los residuos; retardar el transporte de los radionucleidos que puedan liberarse del sistema combustible-cápsula; disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores. Estas funciones pueden verse afectadas significativamente debido a los procesos que afecten al sistema, como cambios en la composición química del agua y por el incremento de la temperatura, debido al calor generado por el decaimiento radiactivo de los residuos nucleares. En función de la intensidad de este tipo de procesos, las propiedades de la bentonita pueden verse afectadas negativamente disminuyendo, por tanto, sus propiedades como barrera.

El estudio de sistemas arcillosos naturales que han sufrido alteraciones a lo largo del tiempo, debido a diferentes procesos geológicos, puede ser de gran ayuda en la comprensión del comportamiento a largo plazo de la barrera de arcilla y los procesos que controlan sus propiedades hidráulicas y mecánicas.

En este contexto, el yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería) se está estudiando como análogo natural del efecto térmico y geoquímico que puede esperarse en la barrera de arcilla de un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos, debido al decaimiento radiactivo de los productos de fisión y del efecto de la oxidación del contenedor.

Este yacimiento presenta un domo volcánico que intruyó a través de una formación volcano-sedimentaria formada por capas de material piroclástico e intercalaciones de calcarenitas bioclásticas. La intrusión del domo provocó un proceso

metasomático hidrotermal que afectó a las capas de calcarenitas próximas, ya que transformó a la calcita y al aragonito en dolomita rica en Fe y en Mg. Delgado y Reyes (1993) y Delgado (1993) calcularon a partir de datos isotópicos, que este proceso de transformación tuvo lugar a una temperatura entre 40 y 70° C, asumiendo el equilibrio con agua de mar. Sin embargo, no está suficientemente claro si la bentonita se formó antes, simultáneamente o después de la intrusión del domo, por lo que la temperatura estimada para la formación de la esmectita puede corresponder a la de su formación o a la de su transformación. Se han observado algunas evidencias de que el proceso metasomático puede haber afectado a las esmectitas. Según Delgado (1993) la esmectita del yacimiento muestra una señal isotópica ( $d^{18}O$ ) que indica que se formó en un rango de temperaturas entre 70° C y 90° C. Mientras que la temperatura de formación de la esmectita de otros yacimientos de la región está en el rango de las temperaturas próximas a la superficie (Delgado, 1993; Delgado y Reyes, 1993). Además, la bentonita del yacimiento de Morrón de Mateo está principalmente formada por esmectitas ricas en Fe, mientras que las bentonitas de otros yacimientos normalmente están formadas por esmectitas-Al (Linares et al. 1993). Siendo la roca madre de la bentonita de Morrón de Mateo químicamente similar a las de otros yacimientos de la región. Otra característica es que es el único en el que existe esmectita trioctaédrica, junto a las dioctaédricas normales que existen en el resto de los yacimientos de la región de Cabo de Gata.

En este contexto, Pérez del Villar et al. (2005) realizaron un estudio mineralógico, geoquímico e isotópico detallado sobre los materiales piroclásticos bentonitizados y los carbonatados en muestras de perfiles localizados cerca y lejos del domo, con el objetivo de detectar las posibles diferencias relacionadas con la intrusión de este. Los resultados indicaron la existencia de dos ambientes geoquímicos: a) en las proximidades del domo, las muestras son esmectitas ricas en Fe y Mg, coexistiendo en algunas esmectita di y trioctaédrica. Además, las calizas están constituidas principalmente por calcita recrystalizada y por menores contenidos de dolomita secundaria, ankerita y esferosiderita y, b) en las zonas distales, la esmectita es rica en Al y los carbonatos se caracterizan por la presencia de calcita bioclástica y en menor contenido calcita recrystalizada con bajos contenidos en Mn y Fe. En base a estos datos, estos autores argumentan que el domo pudo ser la fuente térmica para

la recristalización de carbonatos que aportó el Mg, Mn y Fe que metasomatizó a la calcita original, así como el responsable de la transformación cristaloquímica de la esmectita, que produjo la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  y/o por  $\text{Mg}^{2+}$ . Por lo tanto, la hipótesis inicial es que la bentonita se formó bajo condiciones marinas, siendo después transformada y reequilibrada isotópicamente como resultado de la intrusión del domo volcánico.

En el contexto anteriormente descrito y dada la coexistencia en el sitio de tobas volcánicas intermedias-ácidas, responsables de la alteración bentonítica mayoritaria, cubiertas por rocas epiclásticas más básicas de tipo andesítico y que presentan un menor grado de alteración hidrotermal, se decidió acometer el estudio mineralógico, químico y textural de las bentonitas del sector nororiental del yacimiento de Morrón de Mateo con el fin de:

1. Determinar las características propias de cada una de las esmectitas generadas en función de la roca madre de la que proceden.
2. Comprobar si las diferencias observadas en los materiales que rodean al domo respecto a los alejados de este son debidas a procesos de transformación de las esmectitas alumínicas por aporte de Fe y Mg procedente de la intrusión o es simplemente debido a diferencias en la naturaleza de la roca originaria.
3. Comprobar si la esmectita producto de la alteración de rocas más básicas ha sufrido procesos de transformación inducidos por la intrusión del domo de Morrón de Mateo.

## 2. CONTEXTO GEOLÓGICO

El Cabo de Gata es una región volcánica cuya actividad está relacionada con las fases tectónicas en el mar de Alborán durante el Serravalliense-Tortonense inferior (14-10 Ma) y el Tortonense superior (9-7.5 Ma) (Bellón et al., 1983; Di Bastini et al., 1987; Zeck et al., 2000). Las rocas volcánicas afloran en una estrecha banda que sigue una dirección general NE-SW, desde el sur de Murcia al Cabo de Gata, aunque también afloran en el mar de Alborán y están relacionadas con el volcanismo del Norte de África (Figura 2.1).

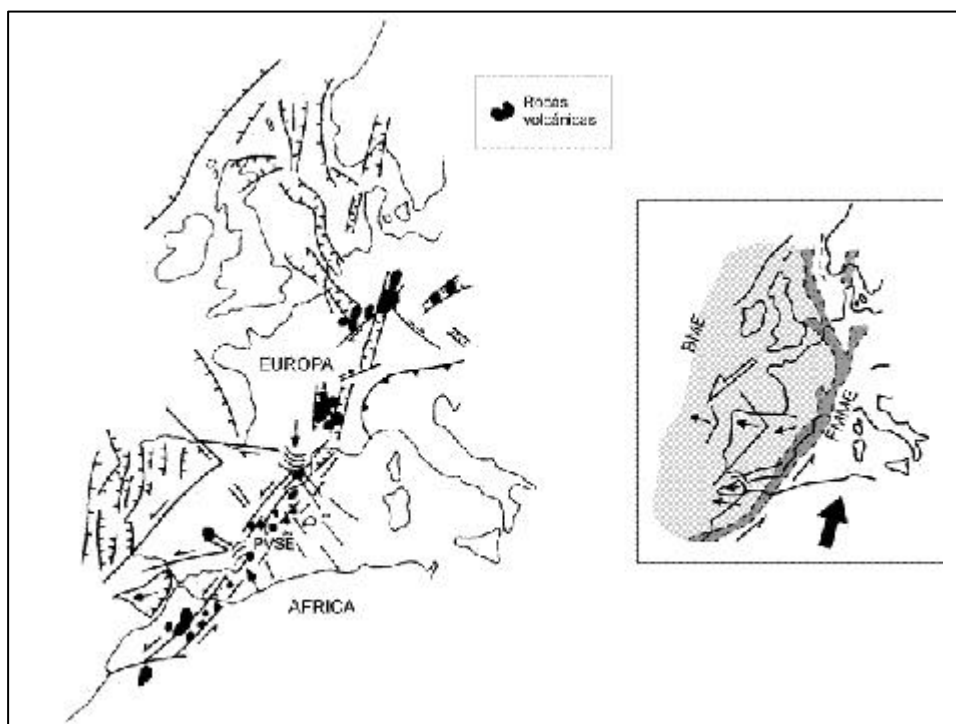


Figura 2.1. Magmatismo de la provincia volcánica del SE peninsular, en el contexto geodinámico que se extiende desde Marruecos hasta el N de Europa (modificado de López Ruiz et al., 2002)

Las rocas volcánicas del Cabo de Gata pertenecen a la serie calco-alcalina, principalmente representadas por andesitas basálticas, andesitas, dacitas y riolitas, constituyendo un ejemplo de magmatismo en un ambiente marino somero o litoral (López Ruiz et al., 2002). Fernández Soler (1992) distinguió tres periodos de actividad volcánica durante el Mioceno: el primero, de edad Mioceno medio, está compuesto por rocas andesíticas a dacíticas; el segundo, del Tortonense inferior, está formado por rocas con una composición que varía desde las dacitas a las

andesitas piroxénicas-anfibólicas, seguido por andesitas basálticas. Por último, durante el tercer periodo, de edad Tortoniense superior, extruyeron grandes volúmenes de dacitas y riolitas anfibólicas-biotíticas.

Cada uno de estos episodios empezó con fases explosivas de rocas piroclásticas y la formación de grandes calderas, como las de los Frailes, Rodalquilar y La Lomilla (Rytuba et al., 1988), seguida por la extrusión de flujos de lava e intrusiones de domos subvolcánicos.

Frecuentemente se encuentran rocas carbonatadas, con abundantes fósiles marinos, intercaladas entre las diferentes formaciones volcánicas (Bordet, 1985). Estas rocas carbonatadas, junto con la presencia de facies volcánicas hidromagmáticas, indican que la mayoría de la actividad volcánica tuvo lugar en condiciones submarinas o superficiales costeras (Fernández Soler, 1992).

A lo largo de la historia geológica, los materiales volcánicos de la región han estado sujetos a distintos procesos de alteración, producidos por aguas meteóricas, marinas y por soluciones hidrotermales con distinta composición química y temperatura, los cuales han dado lugar a los depósitos de bentonitas que están ampliamente extendidos en la región del Cabo de Gata. En ella se han descrito más de 30 afloramientos de bentonita, que han sido objeto de diferentes estudios, con el objetivo de conocer sus características mineralógicas y químicas, además de los procesos implicados en su génesis (Linares, 1963, 1985, 1987; Agustín, 1973; Reyes, 1977; Caballero, 1985; Caballero et al., 1983, 1985a, 1985b; Delgado, 1993; Pérez del Villar et al., 2003, 2005).

Caballero (1985) distinguió tres zonas en las que las bentonitas tienen características mineralógicas y químicas similares: 1) Serrata de Níjar; 2) Norte de la sierra de Cabo de Gata y 3) Sur de la sierra de Cabo de Gata. La homogeneidad relativa de las bentonitas en cada una de estas áreas depende, no solo del tipo de roca que ha sufrido la alteración, sino también de la composición química, origen y temperatura de la solución hidrotermal.

El yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo pertenece a la zona sur de la sierra de Cabo de Gata. Geográficamente se sitúa en el sector central del campo volcánico del Cabo de Gata (Figura 2.2), y en los alrededores del domo volcánico que forma la colina de Morrón de Mateo (197m de altitud) (Figura 2.3). Se encuentra en la proximidad de la localidad de Los Escullos, en la hoja 1060 del IGME, a escala 1:50000, correspondiente al Pozo de los Frailes.

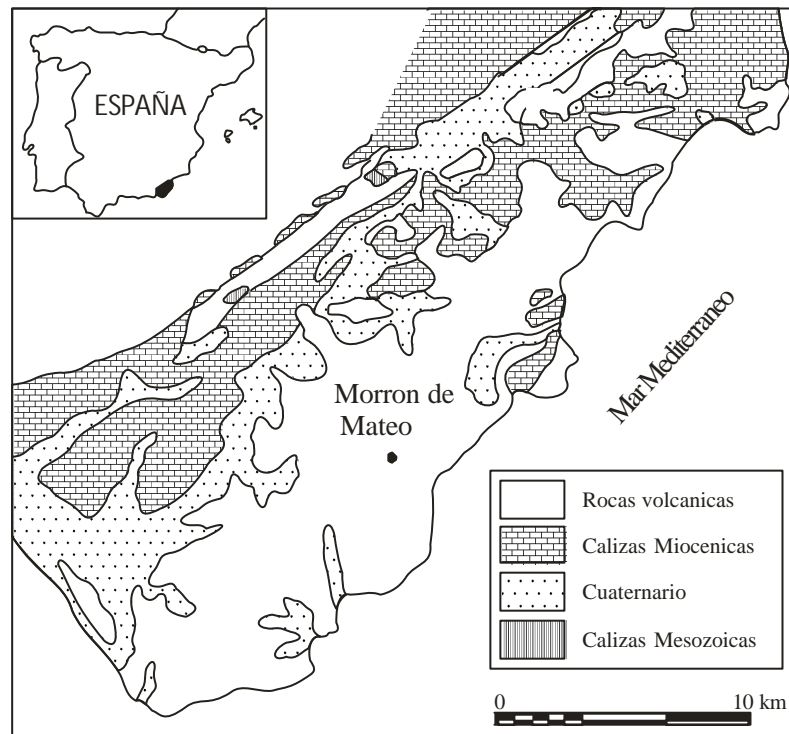


Figura 2.2. Mapa geológico del Cabo de Gata y situación del yacimiento de Morrón de Mateo



Figura 2.3. Vista general E-W del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo, en la que se observa el domo volcánico y las canteras de bentonita

El yacimiento forma parte de un grupo volcano-sedimentario que rellena una parte importante de la depresión de Los Escullos, limitada, al sur, por el Cerro de Los Frailes y al norte por las dacitas rojas que pertenecen al complejo de la caldera de Rodalquilar. Se caracteriza por presentar niveles de carbonatos interestratificados, con abundante fauna marina de poca profundidad y niveles volcánicos de tipo hidromagmático (*base surge*). Según Fernández Soler (1992) y Delgado (1993), estos niveles son los que han sufrido una alteración hidrotermal intensa que ha dado lugar a la formación del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (Figura 2.4).

La serie volcano-sedimentaria que constituye la zona (Linares et al., 1993; Fernández Soler, 2002) está formada principalmente, de base a techo, por las siguientes litologías: i) brechas andesíticas anfibólicas; ii) tobas pumíticas blancas; iii) rocas sedimentarias marinas; iv) tobas brechificadas grises-verdosas. El domo dacítico-riodacítico de Morrón de Mateo intruye en los materiales volcano-sedimentarios anteriormente citados.

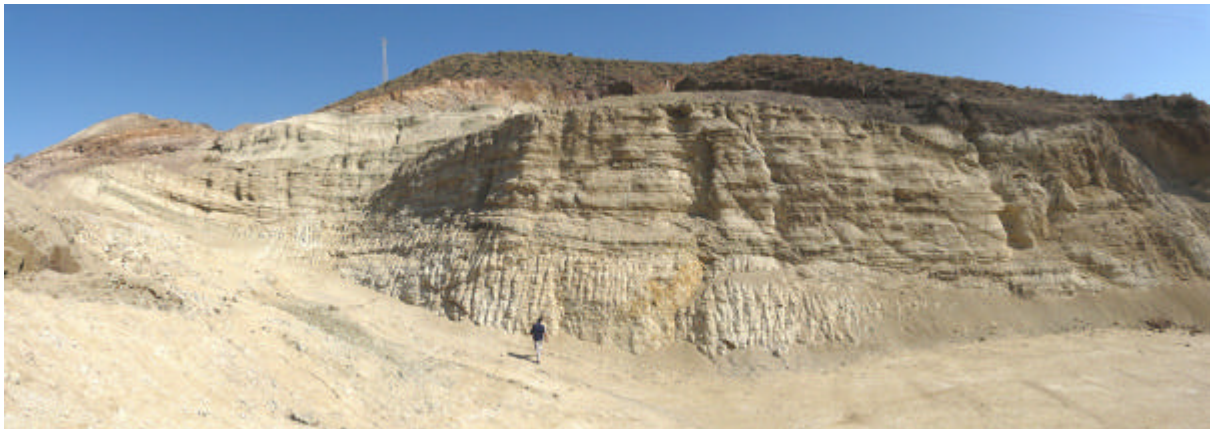


Figura 2.4. Vista general del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (cantera sur)

### **i) Brechas andesíticas anfibólicas**

Constituyen la base de la unidad volcano-sedimentaria de Morrón de Mateo e incluyen rocas andesíticas ricas en hornblenda. Dentro de ellas se encuentran rocas pertenecientes a dos ciclos volcánicos:

- a) Las rocas Prefrailes, que constituyen la base de la actividad volcánica en este sector. Son brechas andesíticas con textura porfídica, constituidas por



abundantes fenocristales milimétricos de plagioclasas, cristales grandes de hornblenda, hiperstena y augita, englobados por una matriz compuesta de plagioclasa, piroxeno y magnetita. Esta unidad marca el inicio del retrabajamiento marino de las brechas volcánicas. Las capas superiores están alteradas a una roca rica en clorita, que da una coloración característica verde oscura (Fernández Soler, 2002).

- b) Las rocas Frailes-1, que son andesitas y dacitas hornbléndicas más jóvenes, constituidas por plagioclasa, hornblenda, hiperstena y biotita, que forman una unidad bien delineada en la base de la colina de los Frailes. Este ciclo ha sido relacionado con los eventos del colapso de la caldera de los Frailes.

## **ii) Tobas pumíticas blancas**

Están compuestas por una alternancia de varios tipos de capas piroclásticas: tobas de color blanco ocre, muy ricas en bentonita, con gran extensión lateral, que constituyen los depósitos de caída y capas tabulares de material arenoso de color marrón-verdoso, más pobre en bentonita y compuesto por una mayor proporción de cristales, fragmentos líticos y pequeñas cantidades de pumita (ver Figura 2.4) que serían los depósitos tipo *base surge*.

Las capas son subhorizontales o de bajo ángulo, pero la intrusión ha sido abrupta y ha plegado las capas en las proximidades del domo (Figura 2.5). Esta unidad puede alcanzar 60-70m de espesor, aunque con grandes variaciones laterales, ya que la potencia va disminuyendo desde el propio Morrón hacia la playa de los Escullos, más al este.

Las capas arenosas pueden tener una gran extensión lateral, aunque normalmente tienden a formar estratificación cruzada de bajo ángulo. Estas características sugieren que las capas de tobas podrían haberse formado como resultado de una actividad freatomagmática, producida por la interacción magma-agua en un ambiente marino somero (Delgado, 1993; Fernández Soler, 2002).



Figura 2.5. Aspecto de la deformación de las capas de la formación tobas blancas por la intrusión del domo volcánico

### iii) Rocas sedimentarias marinas

Se encuentran depositadas sobre las tobas blancas o intercaladas entre ellas. Esta formación no es continua en todo el yacimiento, ya que presenta un mayor desarrollo en la zona occidental, mientras que hacia el este aparece como afloramientos aislados y sin continuidad lateral.

Desde la base hasta el techo se distinguen principalmente tres litologías:

- a) Capa de 5-10 m de espesor de arenas de playa y areniscas pobremente consolidadas que comúnmente presentan bioturbaciones.
- b) Unos pocos metros de conglomerados cementados por carbonatos, compuestos de clastos decimétricos de rocas volcánicas y fósiles marinos.
- c) Calcarenitas bioclásticas, que es la principal litología de estos sedimentos marinos, con estructura variable entre masiva y laminada, compuesta por clastos de briozoos, equinodermos y bivalvos. Presenta unos 20 m de espesor y tiene una gran extensión lateral, aflorando en las zonas de Morrón de Mateo y el Murciano. La biocalcarenita pasa a una caliza rojiza, rica en Fe, en las proximidades de Morrón de Mateo.

#### **iv) Tobas brechificadas grises-verdosas**

Esta formación esta compuesta por una unidad individual masiva, sin estructura o débilmente laminada, situada, mediante una inconformidad erosiva, encima de la formación carbonatada o directamente sobre las tobas blancas, al este del yacimiento. A veces, está cubierta por capas de sedimentos marinos de baja profundidad. Según Fernández Soler (2002), esta formación se formó por retrabajamiento de una roca andesítica piroxénica bajo condiciones marinas, depositándose como un episodio individual en un ambiente marino poco profundo, por mecanismos tipo *mass flow*.

En este trabajo, a esta formación la hemos denominado *mass flow*, pues consideramos que define mejor las características de esta roca, en el sentido de que son depósitos epiclásticos de flujo retrabajados.

Presenta coloración gris verdosa y está compuesta por brechas líticas heterométricas, constituidas por clastos centimétricos de andesitas alteradas, pobres en pumita, bloques y ceniza, en una matriz de grano fino. Petrográficamente, los clastos son fenocristales alterados de plagioclasa, piroxeno y hornblenda, en una matriz microcristalina o felsítica. Los componentes vítreos de estos materiales están alterados a esmectita. En la pendiente occidental de Morrón de Mateo estos materiales muestran una transformación importante a bentonita, que ha sido explotada. La bentonita, sin embargo, parece ser mucho menos pura que la que se obtiene de las tobas blancas que se encuentran debajo (Fernández Soler, 2002)

#### **El Domo dacítico-riodacítico de Morrón de Mateo**

El domo, datado en unos 10.8 a 11.3 m.a. (Di Battistini et al., 1987), está constituido por dacitas y riodacitas de tonos rojo violáceos. El color procede de la constante oxidación y del grado de alteración, que localmente modifica las características originales de la lava. El domo es atravesado por fracturas recientes que modifican claramente los contactos originales entre el domo y las tobas. Petrográficamente, es una dacita con textura porfirítica, constituida por fenocristales de plagioclasa, biotita, cuarzo, hornblenda y ortopiroxeno (Fernández Soler, 2002).

Según Delgado (1993), la intrusión del domo produjo una intensa aureola de alteración sobre los materiales piroclásticos y afectó a los procesos diagenéticos que estaban sufriendo los carbonatos marinos, al aumentar la temperatura. La zona, en el momento de la intrusión del domo, debió estar cubierta por aguas marinas, ya que en toda el área están presentes intercalaciones de carbonatos marinos con edades comprendidas entre el Helveciense y el Plioceno.

### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

#### 3.1. Materiales

Se han estudiado 34 muestras procedentes de cinco sondeos con testigo continuo, facilitados por la empresa “Süd-Chemie España, S.L.” realizados en la zona nororiental del área de Morrón de Mateo. La profundidad de los sondeos oscila entre 15 y 25m. En la Figura 3.1 se indica la situación de los mismos sobre un mapa geológico de la zona y dos cortes geológicos NE-SW mostrando la relación de la intrusión del domo de Morrón de Mateo con la secuencia vulcano-sedimentaria.

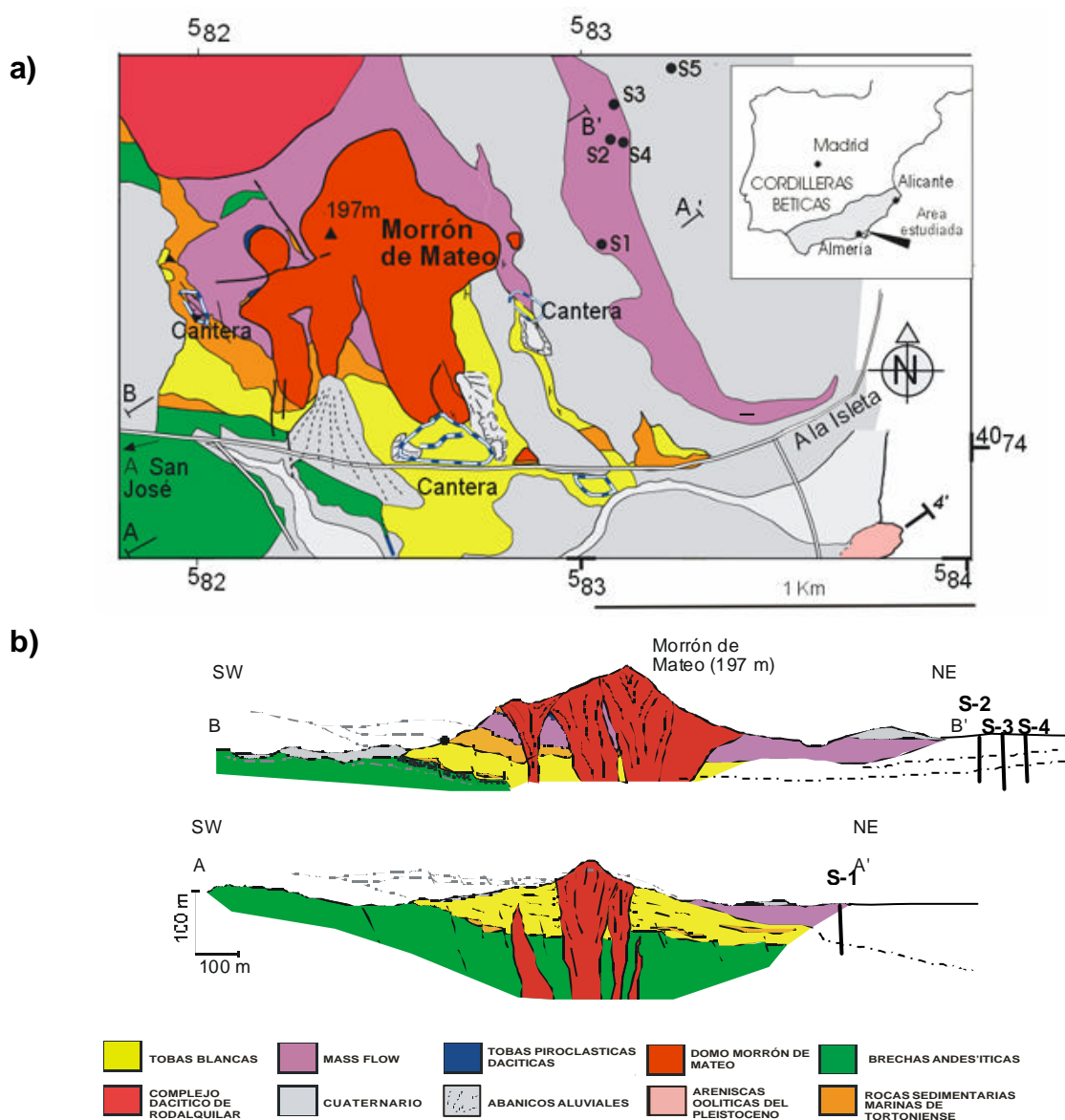


Figura 3.1. a) Mapa geológico del área de Morrón de Mateo mostrando la localización de los sondeos; b) Cortes geológicos A-A' y B-B' mostrando la relación de la intrusión del domo con la secuencia vulcano-sedimentaria y la situación de los sondeos (modificado de Fernández Soler, 2002)

Tres de los sondeos están realizados sobre la formación litológica *mass flow* (denominada tobas grises-verdosas por Fernández Soler, 2002). Los sondeos 3 y 5 se sitúan sobre calizas y materiales cuaternarios, respectivamente. En la Figura 3.2 se representa la correlación de las columnas litológicas de los cinco sondeos estudiados.

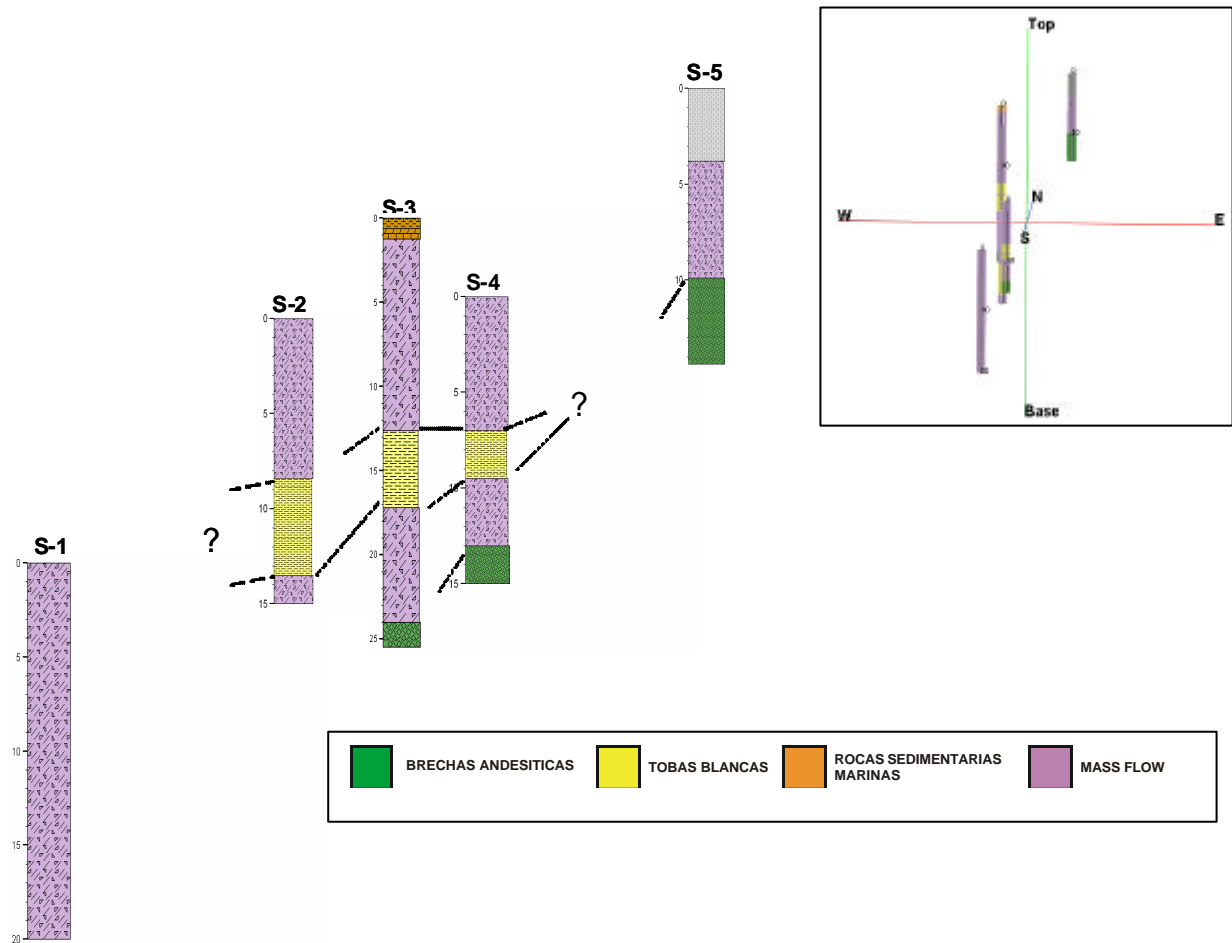


Figura 3.2. Esquema en el que se representa la correlación aproximada de los sondeos estudiados

Las muestras estudiadas corresponden a las unidades *mass flow*, tobas blancas y brechas andesíticas. Se tomaron muestras de las tres formaciones mencionadas, así como de algunas zonas de transición de una formación a otra. La relación de las muestras estudiadas en cada sondeo y su profundidad se indica en la Tabla 3.1 y las columnas litológicas de cada sondeo, así como la situación de las muestras se presentan en las Figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7.

Tabla 3.1. Relación de las muestras estudiadas, formación litológica a la que pertenecen y profundidad de las mismas

Sondeo	Formación litológica	Muestras	Profundidad (m)
1	<i>Mass flow</i>	M1	1.6
		M2	2.6
		M4	5.8
		M5	6.8
		M6	9.8
		M7	14.4
		M11	16.8
2	<i>Mass flow</i>	M1	0.9
		M3	3.3
		M6	7.5
	Tobas blancas	M7	8.7
		M9	11.8
		M10	13.5
3	<i>Mass flow</i>	M2	2.0
		M5	6.5
		M7	11.1
	Tobas blancas	M8	12.8
		M9	13.8
		M10	14.6
	Intermedia	M11	17.4
	<i>Mas flow</i>	M14	20.3
	Brecha andesítica	M17	24.9
4	<i>Mass flow</i>	M1	1.5
		M2	3.3
		M3	5.7
	Tobas blancas	M4	7.7
		M5	8.6
	Intermedia	M6	9.7
	<i>Mass flow</i>	M7	11.6
	Brecha andesítica	M8	13.7
5	<i>Mas flow</i>	M1	5.1
		M2	8.7
		M3	9.9
	Brecha andesítica	M5	13.9

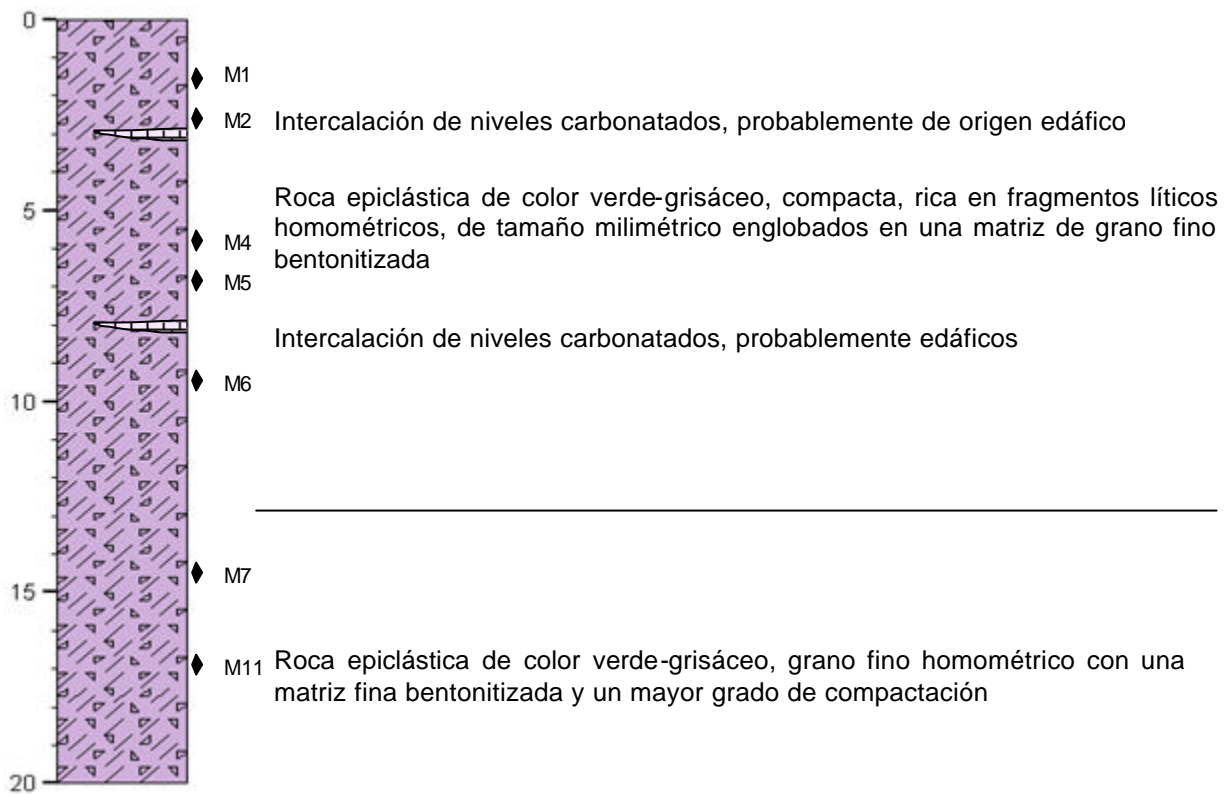
**Sondeo 1**

Figura 3.3. Columna litológica del sondeo 1 y situación de las muestras estudiadas

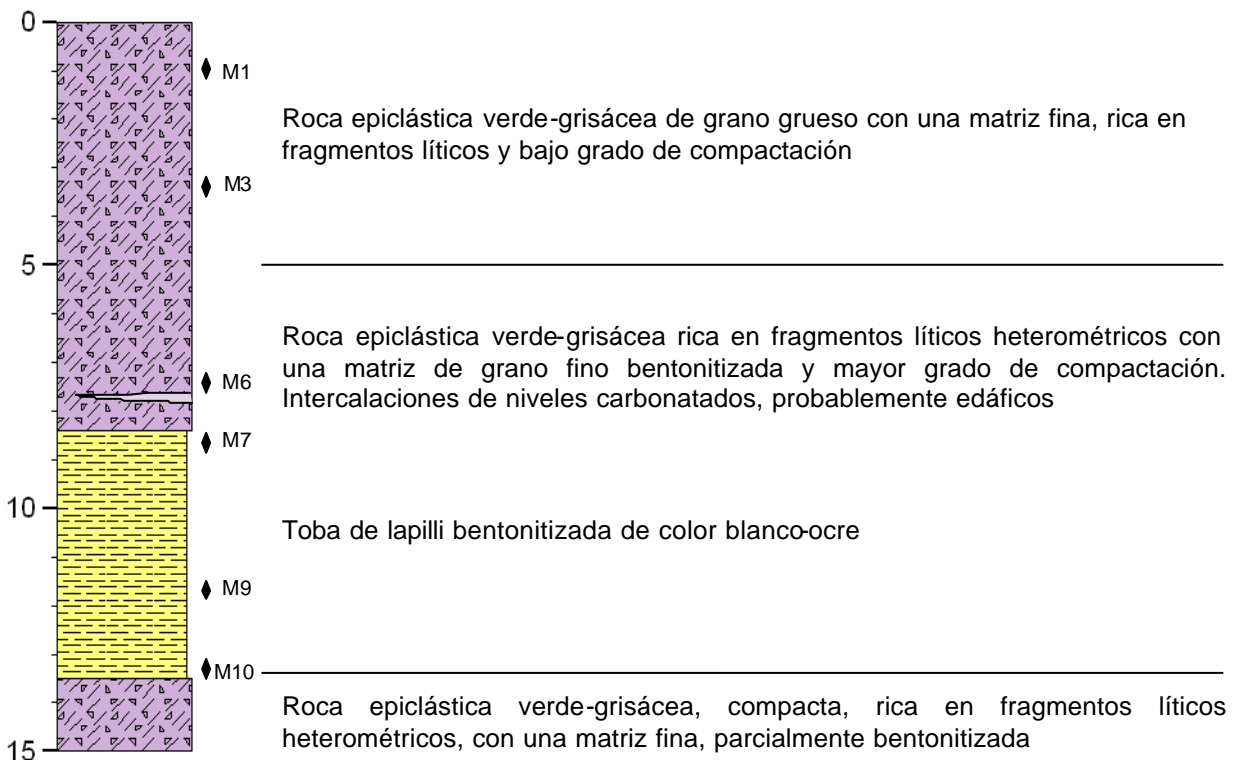
**Sondeo 2**

Figura 3.4. Columna litológica del sondeo 2 y situación de las muestras estudiadas



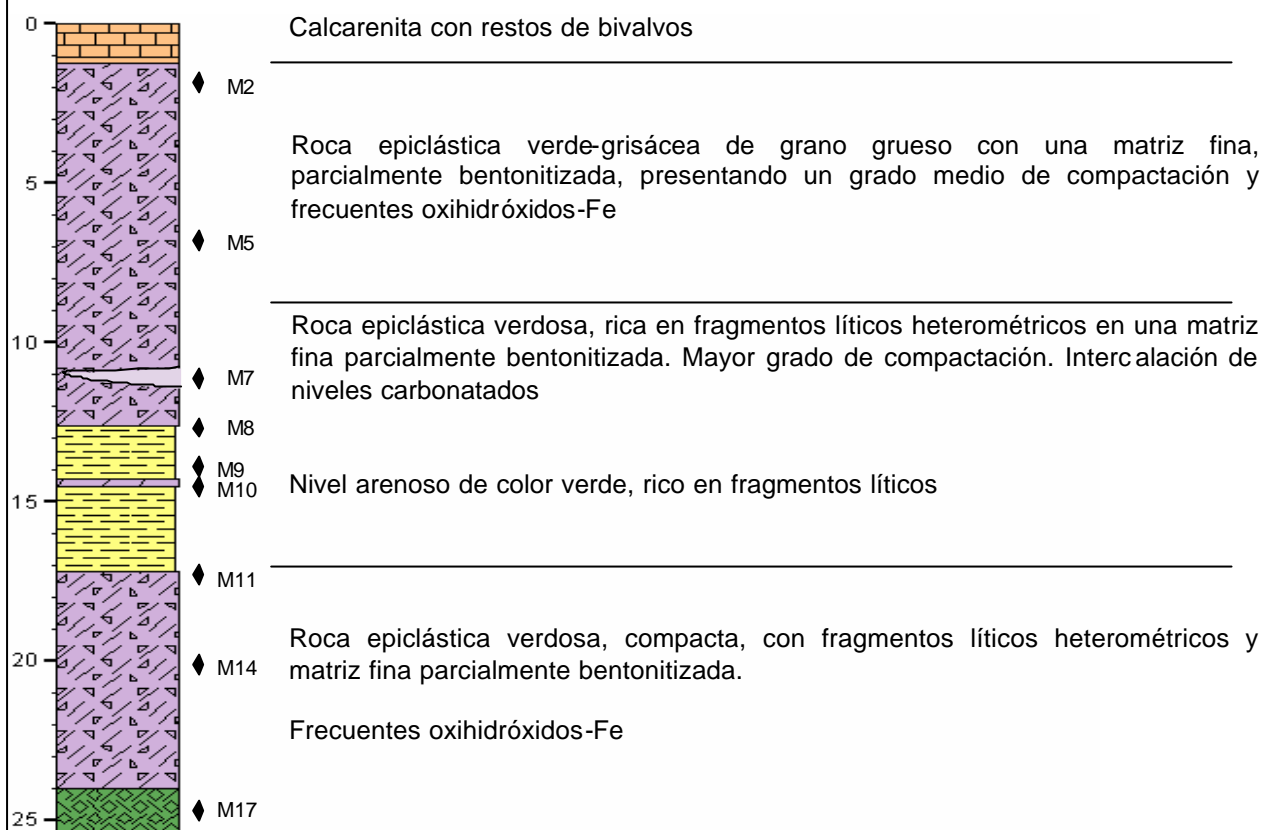
**Sondeo 3**

Figura 3.5. Columna litológica del sondeo 3 y situación de las muestras estudiadas

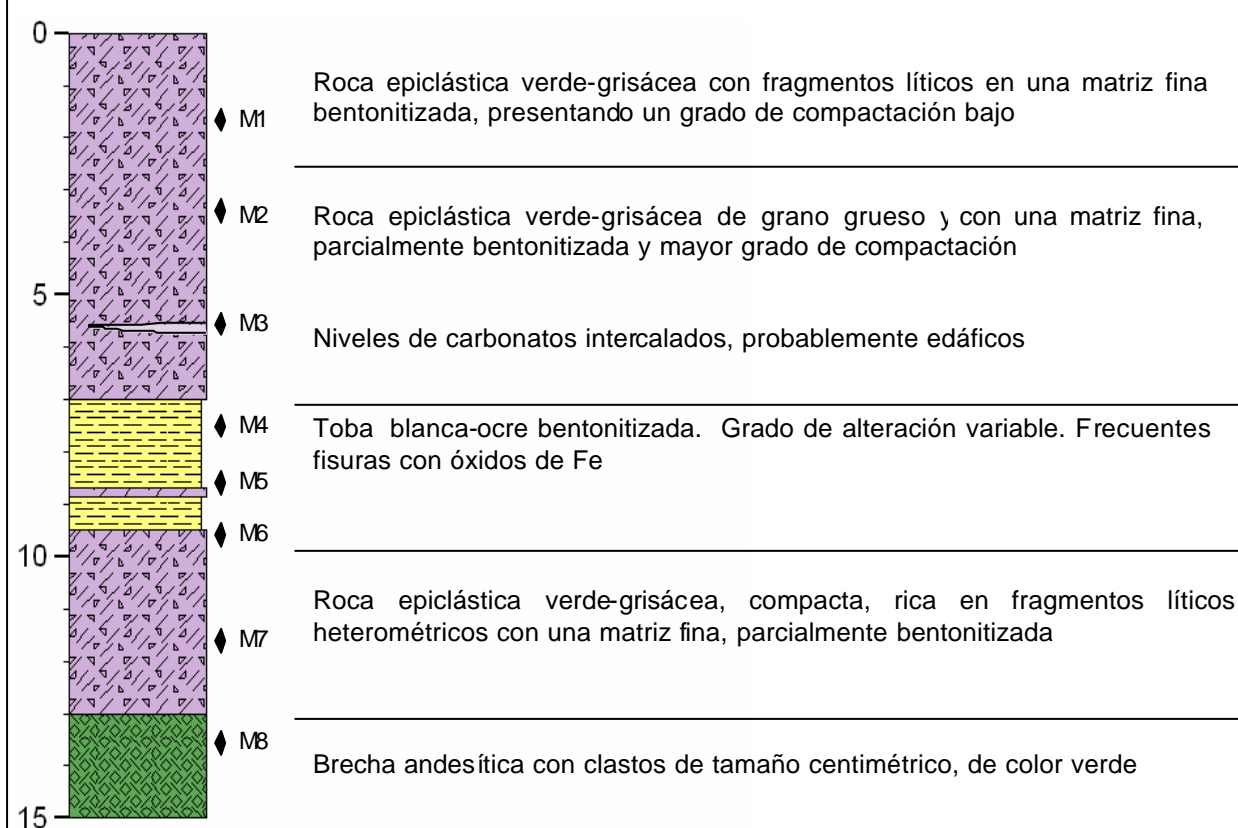
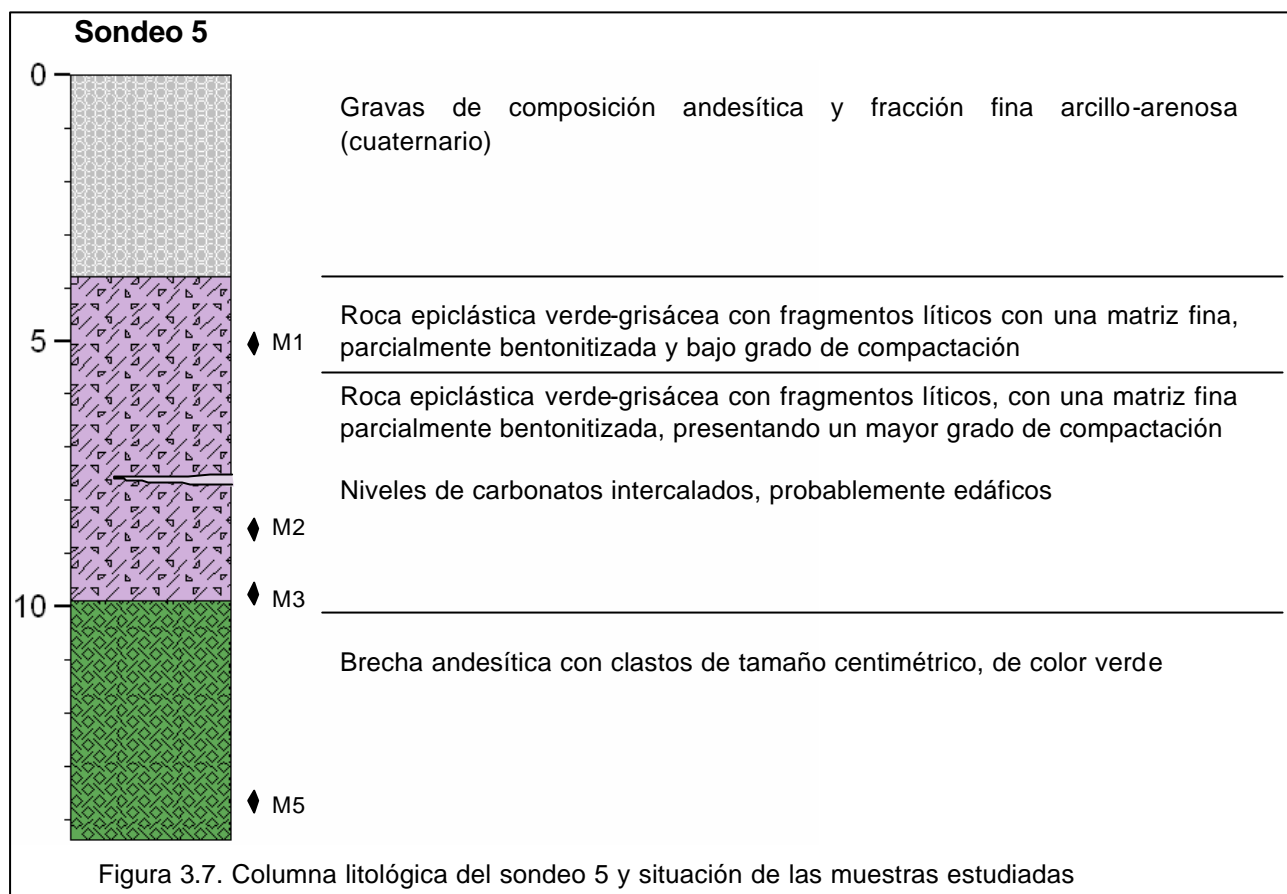
**Sondeo 4**

Figura 3.6. Columna litológica del sondeo 4 y situación de las muestras estudiadas



La formación tobas blancas presenta color blanco ocre, aspecto terroso y compacidad variable. Se encuentra bastante bentonitizada y contiene restos de minerales heredados, como fragmentos de hornblendas y feldespatos. En las columnas litológicas se observa que solamente cortan a esta formación, los sondeos 2, 3 y 4 y presenta una potencia entre 3 y 6 m. En los sondeos 3 y 4 esta formación presenta un nivel arenoso intercalado de unos 15cm de espesor, que corresponde a los niveles intercalados en las tobas descritos por Linares et al. (1993) y Delgado (1993). En la Figura 3.8 puede apreciarse el aspecto del testigo de la formación tobas blancas de donde se obtuvo una muestra.



Figura 3.8. Aspecto de la toba blanca (muestra S4-M5) donde se observa una alta bentonitización.

La formación *mass flow* presenta tonalidades verde-grisáceas, grano grueso (tamaño arena) y está compuesta por fragmentos de diferentes composiciones, principalmente fragmentos de roca, cuarzo, feldespatos y anfíboles, en una matriz de grano fino parcialmente bentonitizada. Hay que resaltar que el sondeo 1 muestra una coloración más verdosa, la granulometría es más fina ( $\sim 2$  mm), homométrica y su matriz arcillosa es de color verde, como se aprecia en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Aspecto de la formación *mass flow* (muestra S1-M11) en la que se observa la textura granuda y el color verdoso.

## 3.2. Metodología

### 3.2.1. Análisis mineralógico

La determinación mineralógica se ha realizado mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips X Pert-MPD, con radiación  $K\alpha$  del Cu.

La mineralogía de la muestra total se ha estudiado por el “método del polvo policristalino desorientado”. En primer lugar, las muestras han sido secadas en una estufa a 40° C al menos durante 24 horas, hasta que estaban totalmente secas. Posteriormente, se procedió a un cuarteo de la muestra con el fin de estudiar una porción representativa de la misma.

A continuación, una alícuota de 2 g ha sido molida en un mortero de ágata hasta pasar por el tamiz de 63 $\mu$ m. Con las muestras pulverizadas se han realizado los difractogramas de polvo, para conocer la composición mineralógica global de las muestras. La velocidad de exploración ha sido 0.04° /s, en el rango comprendido entre 2° a 70° de  $2\theta$ .

La mineralogía de la fracción arcillosa se ha estudiado en la fracción menor de 2  $\mu$ m. Esta fracción se ha obtenido a partir de muestra disgregada, mediante suspensión y decantación, según la Ley de Stokes.

En los casos en que ha sido necesario, antes de poner en suspensión las muestras, se han eliminado los carbonatos, ya que al ser materiales cementantes impiden la correcta dispersión de los minerales de la arcilla. La presencia de carbonatos se ha comprobado, tanto por los análisis del difractograma de polvo, como por la reacción de la muestra con HCl al 35%. Para su eliminación se ha seguido el procedimiento propuesto por Jackson (1969), resumido por Moore y Reynolds (1997). El procedimiento consiste en preparar una disolución de 27 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , tamponada con 82 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en 900 mL de agua destilada, ajustando el pH a 5 con NaOH, y añadiendo agua destilada hasta completar 1 L de disolución. Una vez eliminados los carbonatos, debido a que el medio ácido facilita la floculación de las arcillas, se ha lavado la muestra con agua destilada repetidamente, hasta su puesta en suspensión.

A continuación, se introdujeron 25 g de muestra en una probeta de decantación con agua destilada y se mantuvo en suspensión y decantación durante 8 horas. Transcurrido ese tiempo, la suspensión correspondiente a los 10 cm superiores de la probeta se recogió para preparar los agregados orientados.

Para su estudio por DRX, se han realizado agregados orientados secados al aire, solvatados con etilenglicol y calentados a  $550^\circ\text{C}$ , durante dos horas. La velocidad de exploración ha sido  $0.04^\circ/\text{s}$  en el rango comprendido entre  $2^\circ$  a  $30^\circ$  de  $2\theta$ .

Los análisis semicuantitativos se han llevado a cabo a partir de las áreas de las reflexiones diagnóstico y su poder reflectante. En la Tabla 3.2 se recogen los poderes reflectantes de los minerales encontrados, según Schultz (1964) y Barahona (1974). Para caracterizar los minerales interestratificados se ha utilizado el programa Newmod (Reynolds, 1985). Se trata de un programa de simulación de difractogramas de mezclas de filosilicatos conocidos y su comparación con los difractogramas experimentales, hasta que los espaciados de los dos difractogramas sean similares.

Tabla 3.2. Reflexiones y poderes reflectantes utilizados para el análisis mineralógico semicuantitativo

MINERAL	REFLEXIÓN (Å)	PODER REFLECTANTE
METODO DE POLVO		
Cuarzo	3.34	1.50
Feldespato-K	3.24	1
Plagioclasa	3.18	1
Zeolita	8.80	1
Calcita	3.03	1
Anfíboles	8.4	1.0
Filosilicatos	4.45	0.15
Cristobalita	4.04	1
AGREGADOS ORIENTADOS		
Esmectita	17	4
Illita	10	1

### 3.2.2. Análisis químico

La determinación de la composición química de las partículas de esmectita se ha realizado mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL modelo JEM 2000 de 200Kv, con un sistema analítico acoplado de energía dispersivas de rayos-X OXFORD ISIS (resolución 136 eV a 5.39 KeV), que está situado en el centro de microscopía “Luis Brú” de la Universidad Complutense de Madrid. Mediante esta técnica se caracterizó la morfología de las partículas y se determinó su composición química mediante microanálisis puntuales.

Para el estudio de las muestras mediante esta técnica se depositó una gota de suspensión, preparada con alcohol o acetona, sobre una rejilla portamuestras sobre la que, previamente, se había depositado colodión y había sido cubierta con una fina película de carbón para hacerla más estable al haz de electrones.

La formula estructural ha sido calculada a partir de estos datos químicos en base a 22 oxígenos por celda unidad para los minerales T:O:T. Todo el Fe presente ha sido considerado como  $\text{Fe}^{3+}$ , debido a la limitación de la técnica, pero la posible existencia de pequeñas proporciones de  $\text{Fe}^{2+}$  debe ser tomada en cuenta.

### **3.2.3. *Análisis textural***

El estudio de la morfología de los minerales y de las relaciones texturales que existen entre ellos, se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello se han utilizado dos equipos diferentes, un equipo ZEISS modelo DSM 960, equipado con un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X LINK (eXL) que se encuentra en el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y un equipo Field Emission Gun (FEG), marca JEOL, modelo JSM 6330F, que está ubicado en el centro de microscopía "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid. En ambos casos se han estudiado diferentes fragmentos representativos de las muestras. Se prepararon cortes frescos obtenidos por fracturación en el momento de la preparación de las muestras, recubiertos por una fina película de oro para hacerlas conductoras.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Estudio mineralógico por DRX

Se ha realizado el estudio mineralógico de 34 muestras procedentes de los cinco sondeos. De todas ellas se ha analizado la composición mineralógica mediante DRX en la muestra total y en la fracción < 2µm sobre agregados orientados, con el fin de determinar la mineralogía de las arcillas. A continuación se expone la descripción mineralógica de las muestras agrupadas por sondeos.

#### 4.1.1. Sondeo 1

Se han estudiado siete muestras del sondeo 1, que corta completamente a la formación litológica *mass flow* (ver Figura 3.3). Se ha realizado un muestreo a lo largo del mismo, con el fin de estudiar la posible variación mineralógica con la profundidad.

La composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total (Tabla 4.1) indica que las muestras están compuestas, por orden de abundancia, por filosilicatos, cuarzo, feldespatos, calcita, cristobalita y, ocasionalmente, zeolitas y anfíboles, generalmente en proporción de trazas. Los minerales mayoritarios en todas las muestras son los filosilicatos, con unos contenidos muy variables, comprendidos entre el 46 y 75%.

Se observa un aumento del porcentaje en filosilicatos con la profundidad y una disminución, por tanto, del contenido de cuarzo y feldespatos. Hay que resaltar el alto contenido de cuarzo en estas muestras (11-25%), que siempre es más alto que el de los feldespatos (5-18%). También, el contenido en calcita, que es elevado en algunas ocasiones, llegando a alcanzar hasta un 20%.



Tabla 4.1. Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del sondeo 1

Muestras	Litología	Muestra total							<2 $\mu\text{m}$			
		Qz	Fd	Anf	Zeol	Crist	Cc	F.T.	Esm	Cor	Illita	Zeol
M1	Mass flow	23	18	Tr	-	Tr	11	48	30	70	-	-
M2		20	17	3	-	Tr	14	46	30	70	-	-
M4		25	5	Tr	-	Tr	20	50	20	80	-	-
M5		15	10	Tr	Tr	Tr	Tr	75	35	50	10	5
M6		11	6	Tr	Tr	Tr	14	69	20	65	12	3
M7		14	6	-	Tr	2	7	71	15	70	10	5
M11		15	5	-	Tr	-	11	69	25	60	10	5

Qz: cuarzo; Fd: feldespatos; Anf: anfíboles; Zeol: zeolitas; Crist: cristobalita; Cc: calcita; F.T. filosilicatos totales; Esm: esmectita; Cor: corrensita; Tr: Trazas.

Por otro lado, la reflexión (060) en el difractograma de polvo de todas las muestras presenta un espaciado próximo a  $1.52\text{\AA}$  y otro a  $1.50\text{\AA}$ , lo que indica la existencia de una fase trioctaédrica y una dioctaédrica, respectivamente.

La fracción  $< 2\ \mu\text{m}$  de todas las muestras está constituida por una mezcla, en distintas proporciones, de un interestratificado ordenado clorita/esmectita (R1) al 50% (corrensita) y esmectita, en el que el mineral predominante siempre es la corrensita. También algunas muestras presentan contenidos menores de illita.

Por la particular composición de estas muestras, al ser minerales interestratificados que no se pueden cuantificar por el método de los poderes reflectantes, los diagramas de este sondeo se han interpretado con la ayuda del programa de simulación de arcillas NEWMOD (Moore & Reynolds, 1997), con el que se han estimado los distintos porcentajes de los minerales de la arcilla (ver Tabla 4.1). Hay que decir que el valor obtenido es aproximado y puede haber pequeñas variaciones. En la Figura 4.1 se exponen difractogramas representativos de muestras de esta formación y en la Figura 4.2 dos difractogramas de los agregados orientados con etilén glicol simulados con el programa NEWMOD.

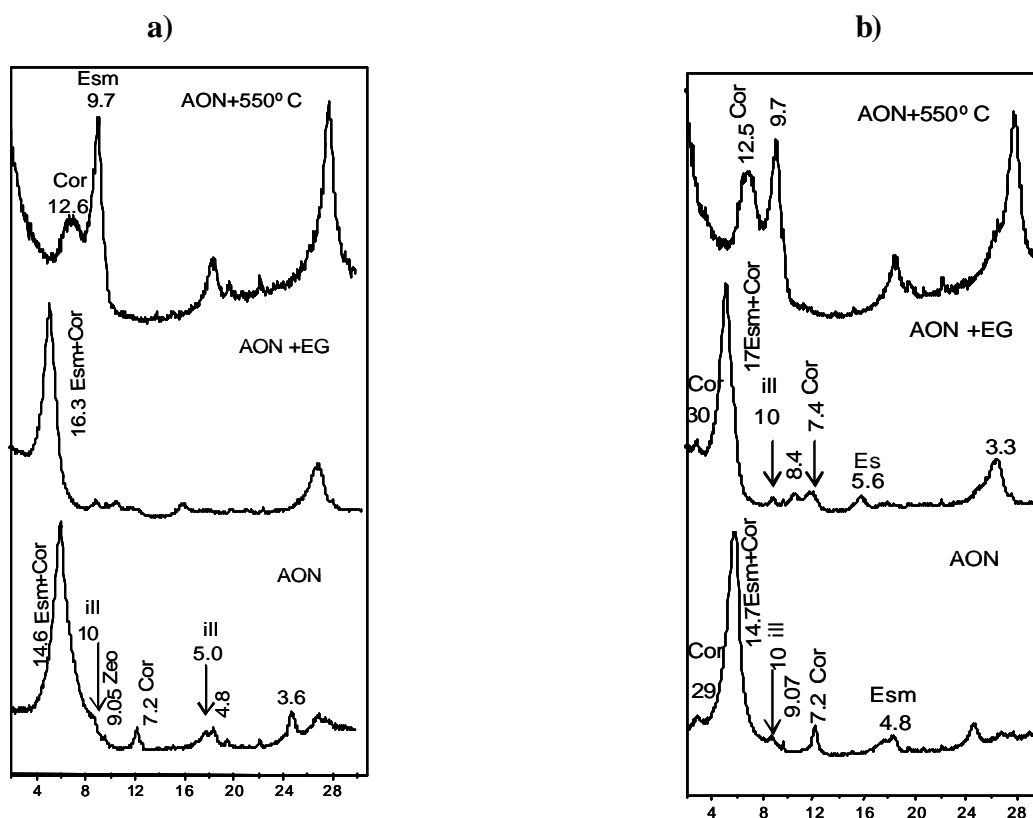


Figura 4.1. Diagramas de DRX de los agregados orientados secados al aire, solvatados con etilén-glicol y calentados a 550° C de las muestras: a) S1-M5 y b) S1-M11 en los que se observa que todas las muestras están constituidas por corrensitita y esmectita en diferentes proporciones. Los espaciados  $d$  están en Å.

La muestra S1-M5 presenta los espaciados a 14.6 y 7.2 Å de la corrensitita en el diagrama del agregado secado al aire. Con el tratamiento térmico aparece el espaciado a 12.6 Å, que se distingue del 9.7 Å de la esmectita. Además, presenta los espaciados a 10 Å y 5 Å que no expanden con etilén glicol y corresponden a illita. El pico a 9.05 Å corresponde a pequeñas cantidades de zeolita que han pasado a esta fracción <2µm.

La muestra S1-M11 presenta una composición muy similar. En el diagrama del agregado secado al aire se muestran los tres espaciados característicos de la corrensitita (29, 14.7 y 7.2 Å), que se expanden con etilén glicol a 30, 17 y 7.4 Å y al calentarla a 550° C aparecen las reflexiones a 23 y 12.5 Å. La presencia de esmectita se identifica principalmente por el espaciado a 8.4 Å en el diagrama de la muestra solvatada con etilén glicol y a 9.7 Å con el calentamiento, ya que las reflexiones características de este mineral a 14 y 16 Å se superponen con las reflexiones (002) de la corrensitita.

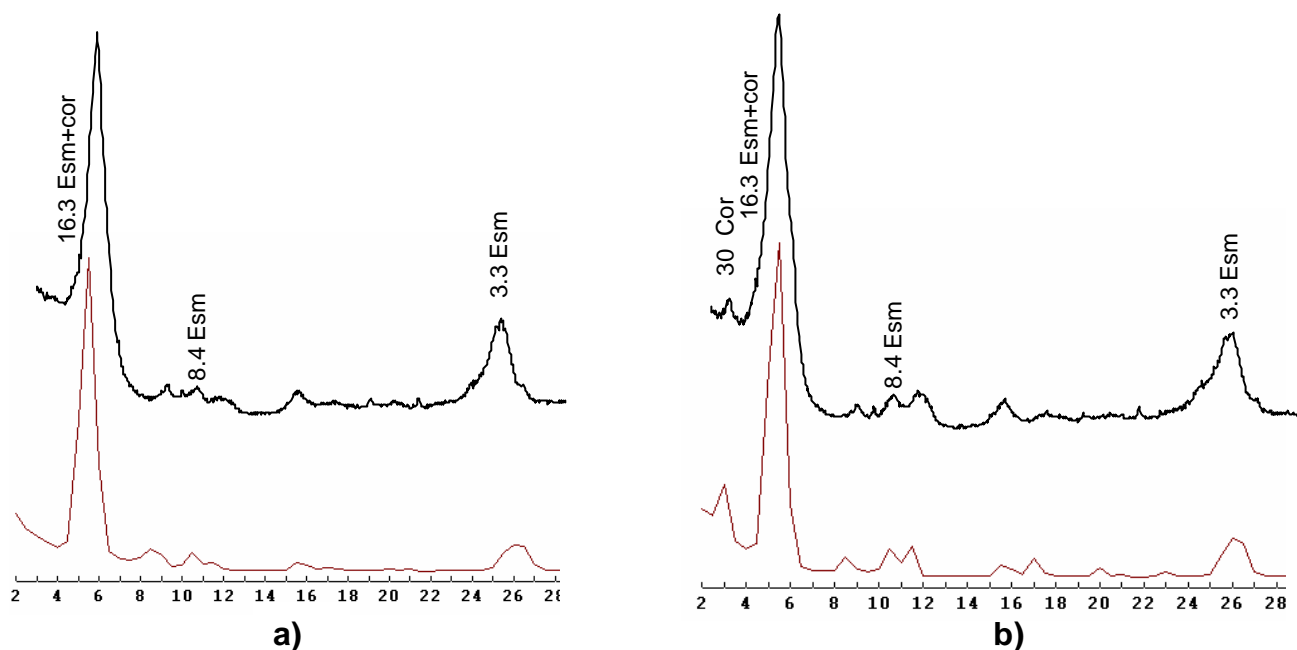


Figura 4.2. Diagramas de los agregados orientados experimentales solvatados con etilén glicol (en negro) y los simulados con el programa Newmod (en rojo) de las muestras: a) S1-M5 y b) S1-M11

#### 4.1.2. Sondeo 2

Se han estudiado seis muestras del sondeo 2. Este sondeo corta a la formación *mass flow* y a la de tobas blancas. Se han tomado muestras a lo largo del sondeo, de modo que tres muestras corresponden a cada formación. Así, se estudiarán las distintas litologías y las posibles variaciones de la composición en una misma formación.

En la Tabla 4. 2 se indica la composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total y de la fracción < 2 $\mu$ m. Las muestras están compuestas, por orden de abundancia por filosilicatos, feldespatos, cuarzo, calcita, cristobalita, anfíboles y, en algunas, también aparecen trazas de zeolitas. Los componentes mayoritarios en todos los casos son los filosilicatos, con unos porcentajes que varían entre el 46 y 77%.

Se observan diferencias mineralógicas entre las dos formaciones litológicas. La formación tobas blancas presenta un contenido mayor en filosilicatos (de 70 a 77%) que en la formación *mass flow* (de 46 a 63%) que muestra un contenido en cuarzo y

feldespatos más alto. Además, otra diferencia es la presencia de zeolita solamente en las tobas blancas.

Por otro lado, al igual que en el sondeo anterior, la calcita aparece en algunas muestras en proporciones importantes y está presente en todas las muestras, llegando a alcanzar un 22% en una muestra de la formación tobas blancas.

La reflexión (060) de las muestras de la formación *mass flow* presenta dos espaciados, a 1.52Å y a 1.50Å, lo que muestra la coexistencia de filosilicatos trioctaédricos y dioctaédricos. Mientras que las tobas blancas solo presentan una reflexión a 1.50Å, indicando la presencia únicamente de dioctaédricos.

Tabla 4.2. Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del sondeo 2

Muestras	Litología	Muestra total							Fracción <2 µm			
		Qz	Fd	Anf	Zeol	Crist	Cc	F.T.	Esm	Crist	Qz	Clor/esm
M1	Mass Flow	8	13	2	-	5	9	63	100	-	Tr	Tr
M3		16	24	Tr	-	8	2	50	100	-	-	-
M6		13	16	Tr	-	9	16	46	100	-	-	-
M7	Tobas blancas	3	4	-	Tr	-	22	71	100	-	Tr	-
M9		5	13	Tr	Tr	4	8	70	100	-	-	-
M10		2	4	2	Tr	4	11	77	96	4	-	-

Qz: cuarzo; Fd: feldespatos; Anf.: anfíboles; Zeol.: zeolitas; Crist.: cristobalita; Cc: calcita; F.T. filosilicatos totales; Esm: esmectita; Clor/esm: interestratificado clorita/esmectita; Tr: Trazas.

En la fracción < 2µm las muestras están constituidas exclusivamente por esmectita. Solamente en alguna de ellas existen trazas de cuarzo, contenidos bajos de cristobalita y trazas de un interestratificado clorita/esmectita, sin identificar. No existen diferencias apreciables entre las muestras de la formación *mass flow* de las tobas blancas. En la Figura 4.3 se representan los difractogramas correspondientes a la muestra S2-M10. Se observa que la esmectita hincha perfectamente con etilénglicol, ya que presenta los espaciados a 17, 8.4, 5.6 y 3.36 Å y colapsa a 9.7 Å con el tratamiento térmico. Además, presenta el espaciado a 4.03 Å correspondiente a la cristobalita, que permanece inalterado con los tratamientos de solvatación con etilénglicol y de calentamiento a 550°C.

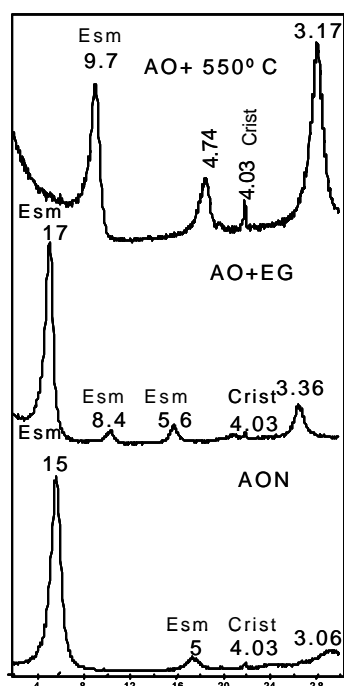


Figura 4.3. Diagramas de DRX del agregado orientado secado al aire, solvatado con etilén-glicol y calentado a 550°C de la muestra S2-M10, en los que se observa que la muestra está compuesta por esmectita y menor contenido de cristobalita. Los espaciados  $d$  están en Å.

#### 4.1.3. Sondeo 3

Se han estudiado nueve muestras del sondeo 3, que corta a la formación *mass flow*, a la de las tobas blancas y a la de las brechas andesíticas de muro. El muestreo ha permitido estudiar las distintas formaciones, así como comparar las muestras con las de los otros sondeos.

La composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de este sondeo está recogida en la Tabla 4.3. Las muestras están compuestas, de mayor a menor contenido, por filosilicatos, feldespatos, calcita, cuarzo, cristobalita, anfíboles y, ocasionalmente, zeolitas, en contenidos iguales o menores del 5%. Los filosilicatos son los minerales más abundantes en todos los casos, al igual que ocurre en los demás sondeos y presentan unos contenidos muy variables, comprendidos entre el 38 y 75%. Hay que destacar el alto contenido en calcita en algunas muestras, que puede alcanzar hasta el 33%. Este mineral está distribuido irregularmente a lo largo del sondeo.

Tabla 4.3. Composición mineralógica semicuantitativa de la muestras del sondeo 3

Muestras	Litología	Muestra total							Fracción <2 µm				
		Qz	Fd	Anf	Zeol	Crist	Cc	F.T.	Esm	Zeol	Crist	Illita	Clor/esm
M2	Mass flow	5	11	Tr	-	6	10	68	95	-	-	5	-
M5		10	24	Tr	-	7	11	48	100	-	-	-	-
M7		11	20	2	-	11	17	39	95	-	-	5	-
M8	Tobas blancas	4	18	Tr	5	2	9	62	90	7	3	Tr	-
M9		5	10	-	3	Tr	10	72	94	6	Tr	Tr	-
M10		4	7	Tr	3	2	9	75	95	3	2	Tr	-
M11	Intermedia	13	16	Tr	2	7	9	53	95	3	Tr	2	-
M14	Mass flow	2	6	Tr	2	4	33	53	96	Tr	4	-	-
M17	Brecha andesítica	22	23	Tr	-	10	7	38	95	Tr	2	Tr	3

Qz: cuarzo; Fd: feldespatos; Anf.: anfíboles; Zeol.: zeolitas; Crist.: cristobalita; Cc: calcita; F.T. filosilicatos totales; Esm.: esmectita; Clor/esm: interestratificado clorita/esmectita; Tr: Trazas.

Si se comparan las tres formaciones litológicas, las muestras de la formación tobas blancas presentan, en general, un porcentaje en filosilicatos más alto, así como un mayor contenido en zeolita.

Por otro lado, la muestra correspondiente a la formación brechas andesíticas cuenta con unos contenidos muy elevados de cuarzo y feldespatos y un porcentaje menor en filosilicatos que en las otras formaciones, como corresponde a sus características litológicas.

La reflexión (060) de las muestras de la formación *mass flow* presenta dos espaciados a 1.52Å y a 1.50Å, como en las muestras anteriores. Esto es indicativo de la coexistencia de filosilicatos trioctaédricos y dioctaédricos. Sin embargo, las muestras de las tobas blancas solo presentan un espaciado a 1.50Å lo que denota la presencia solamente de minerales dioctaédricos. En la Figura 4.4 se muestra un difractograma representativo de cada formación litológica.

La esmectita es el mineral principal en todas las muestras de la fracción arcillosa, el contenido varía de 90 a 100%. Además, presentan contenidos minoritarios de illita, zeolita, cristobalita e interestratificado clorita/esmectita en algunas muestras.

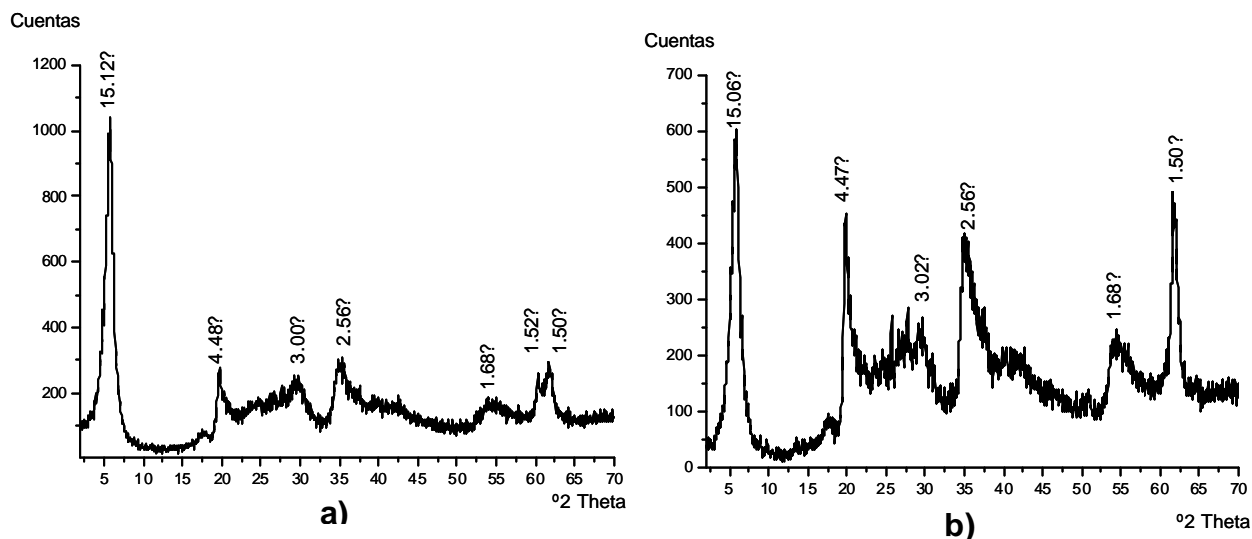


Figura 4.4. Diagramas de DRX de muestra en polvo de la fracción  $<2\mu\text{m}$  de las muestras a) S3-M5 (*mass flow*), en el que se aprecia los dos espaciados de la reflexión 060 y b) S3-M10 (tobas blancas), que muestra solo un espaciado a  $1.50\text{\AA}$ .

Las muestras procedentes de las tobas blancas se diferencian de las de las otras formaciones, por tener, además de esmectita como componente principal, contenidos minoritarios de zeolitas, cristobalita e illita. Mientras que las muestras de la formación *mass flow* están compuestas por esmectita y contenidos minoritarios de illita y la correspondiente a la formación brechas andesíticas aparece un mineral interestratificado clorita/esmectita, que podría corresponder a corrensita pero, al estar en baja proporción, su determinación resulta difícil. En la Figura 4.5 se reproducen algunos difractogramas representativos de la formación tobas blancas y de la formación brechas andesíticas. En el primer caso se observa que la reflexión más importante es la de la esmectita, que presenta los espaciados basales característicos.

En los difractogramas de la muestra S3-M17 correspondiente a la formación de las brechas andesíticas se observa que la esmectita expande perfectamente a  $16.7\text{\AA}$  con etilén-glicol y colapsa a  $9.7\text{\AA}$  con el tratamiento térmico. Además, presenta un espaciado a  $7.1\text{\AA}$  que hincha a  $7.2\text{\AA}$  cuando se solvata con etilén-glicol, que corresponde al interestratificado clorita/esmectita.

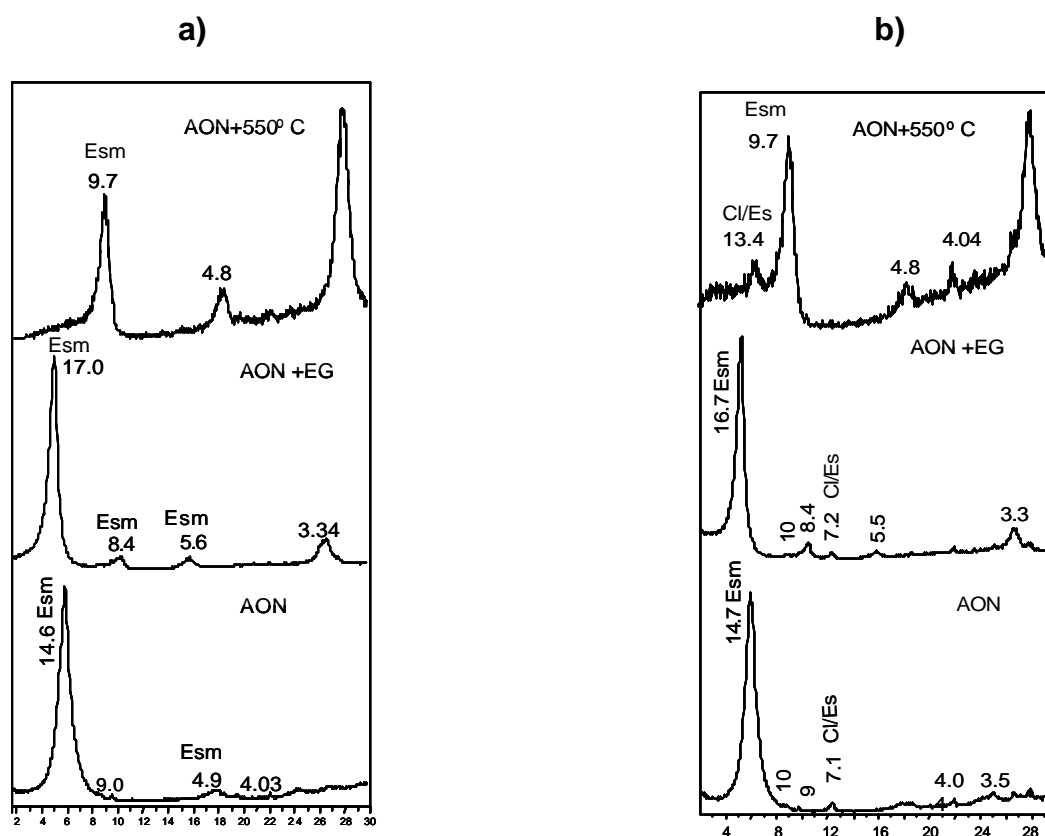


Figura 4.5. Diagramas de DRX de los agregados orientados secado al aire, solvatado con etilén-glicol y calentado a 550° C de las muestras a) S3-M8 en los que se observa que el mineral principal es esmectita y b) S3-M17 en los que se identifica un interestratificado clorita/esmectita a 7.1Å, que con el tratamiento térmico presenta un espaciado a 13.4Å. Los espaciados  $d$  están en Å.

#### 4.1.4. Sondeo 4

De este sondeo, que corta a la formación *mass flow*, a las tobas blancas y a la formación de brechas andesíticas, se han estudiado ocho muestras. En la Tabla 4.4 se resume la composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total y de la fracción arcillosa. La asociación mineralógica que presentan las muestras de este sondeo es similar a la de los otros sondeos descritos, ya que está constituida por filosilicatos, feldespatos, cuarzo, calcita, cristobalita y, ocasionalmente, zeolitas y anfíboles, como minerales traza. Los minerales mayoritarios en todas las muestras son los filosilicatos, con unos contenidos comprendidos entre el 43 y 85%.

Las muestras de las tobas blancas son las que presentan los contenidos en filosilicatos más altos, como es de esperar. Mientras que la muestra de la formación brechas andesíticas es la que presenta el porcentaje menor en filosilicatos y, además, destaca por su alto porcentaje en cuarzo, que es mayor que el de los feldespatos.



Al igual que en las anteriores muestras, la reflexión (060) de las correspondientes a la formación *mass flow* presenta dos espaciados, uno a 1.52Å y otro a 1.50Å, debido a que coexisten fases dioctaédricas y trioctaédricas y las de las tobas blancas solo un espaciado a 1.50Å por la presencia solamente de filosilicatos dioctaédricos.

Tabla 4.4. Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del sondeo 4

Muestras	Litología	Muestra total							Fracción <2 µm				
		Qz	Fd	Anf	Zeol	Crist	Cc	F.T.	Esm	Crist	Qz	Illita	Clor/Esm
M1	<i>Mass flow</i>	14	23	Tr	-	9	-	54	98	2	-	Tr	-
M2		10	17	Tr	-	5	10	58	100	-	-	-	Tr
M3		9	14	Tr	Tr	8	-	69	100	-	Tr	Tr	-
M4	Tobas blancas	5	4	-	-	2	4	85	100	-	Tr	-	-
M5		5	7	-	-	5	-	83	100	-	Tr	-	-
M6	Intermedia	14	14	-	-	5	6	61	100	-	-	-	-
M7	<i>Mass flow</i>	11	15	Tr	-	2	12	60	100	-	-	-	-
M8	Brechas andesíticas	25	14	Tr	Tr	2	16	43	97	-	-	-	3

Qz: cuarzo; Fd: feldespatos; Anf.: anfíboles; Zeol.: zeolitas; Crist.: cristobalita; Cc: calcita; F.T. filosilicatos totales; Esm.: esmectita; Clor/esm: interestratificado clorita/esmectita; Tr: Trazas

La fracción < 2µm de todas las muestras está constituida casi exclusivamente por esmectita, presentando algunas muestras contenidos minoritarios de illita, cristobalita e interestratificado clorita/esmectita. No se observan diferencias entre las muestras de las distintas formaciones, a excepción de la muestra de la formación brechas andesíticas que presenta un mineral interestratificado clorita/esmectita, al igual que en la muestra del sondeo 3.

#### 4.1.5. Sondeo 5

Se han estudiado cuatro muestras del sondeo 5. Este sondeo es el que está situado más al norte y corta a la formación litológica *mass flow* y a la de brechas andesíticas, pero no a la formación tobas blancas.

Las muestras están compuestas, al igual que las de los demás sondeos, por filosilicatos, cuarzo, feldespatos, calcita, cristobalita, zeolitas y anfíboles, estos dos últimos como minerales traza (Tabla 4.5). Los minerales mayoritarios en todas las

muestras son los filosilicatos, con unos contenidos muy variables, comprendidos entre el 34 y 68%.

Tabla 4.5. Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del sondeo 5

Muestra	Litología	Muestra Total							Fracción < 2 $\mu$ m		
		Qz	Fd	Anf	Zeol	Crist	Cc	F.T.	Esm.	Zeol.	Clor/esm
M1	Mass flow	30	18	Tr	-	6	12	34	100	-	Tr
M2		14	10	Tr	Tr	4	4	68	100	Tr	Tr
M3		13	13	Tr	Tr	2	4	68	100	-	Tr
M5	Brechas andesíticas	14	13	Tr	-	5	17	51	100	-	Tr

Qz: cuarzo; Fd: feldespatos; Anf.: anfíboles; Zeol.: zeolitas; Crist.: cristobalita; Cc: calcita; F.T. filosilicatos totales; Esm.: Esmeclita; Clor/esm: interestratificado clorita/esmeclita; Tr: Trazas

La reflexión (060) de los difractogramas de polvo de todas las muestras también presenta dos espaciados: uno a 1.52Å y otro a 1.50Å, debido a la coexistencia de esmeclita trioctaédrica y dioctaédrica, respectivamente.

La fracción < 2 $\mu$ m de todas las muestras está constituida por esmeclita y trazas de interestratificados clorita/esmeclita. Este mineral podría tratarse de corrensita pero, por estar en baja proporción, resulta difícil su identificación. En la Figura 4.6 se representa un diagrama de este tipo de muestras.

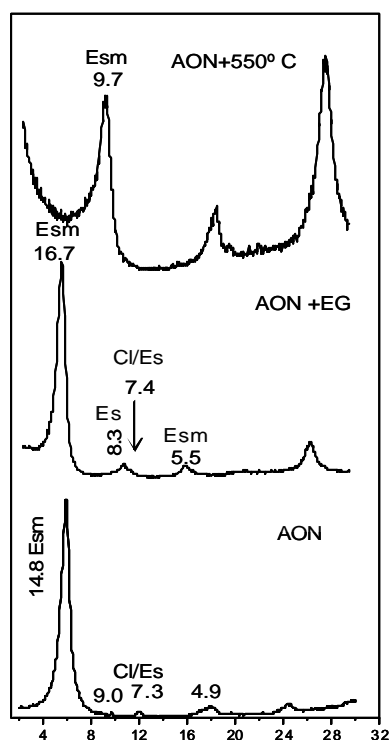


Figura 4.6. Diagramas de DRX del agregado orientado secado al aire, solvatado con etilenglicol y calentado a 550° C de la muestra S5-M2, en los que se observa que la esmeclita es el mineral principal en la muestra. Además presenta una reflexión a 7.3Å correspondiente a un interestratificado clorita/esmeclita. Los espaciados  $d$  están en Å.

## 4.2. Estudio de la composición química de las esmectitas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión

Se han estudiado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) nueve muestras representativas de los sondeos 1, 2, 3 y 4, sobre las que se ha realizado el estudio morfológico y químico de las esmectitas. De ellas, cinco pertenecen a la formación *mass flow*, tres pertenecen a la formación de las tobas blancas y una presenta una composición intermedia (muestra S3-M11) puesto que se ha cogido en la zona de transición entre las dos formaciones anteriores.

En las Figuras 4.7 y 4.8 se presentan las imágenes de las partículas de esmectitas estudiadas mediante MET. En ellas se observa una morfología en agregados irregulares deflecados y plegados, en forma de copos, con terminaciones en punta semejantes a puntas de pincel, tal y como han sido descritas por García Romero et al. (2005) en esmectitas procedentes de la alteración de rocas volcánicas de la isla de La Palma. La morfología es prácticamente la misma para las esmectitas de las muestras de la formación *mass flow* que para las pertenecientes a las tobas blancas, aunque las esmectitas de estas últimas tienden a presentar láminas más alabeadas y elongadas, con puntas más agudas.

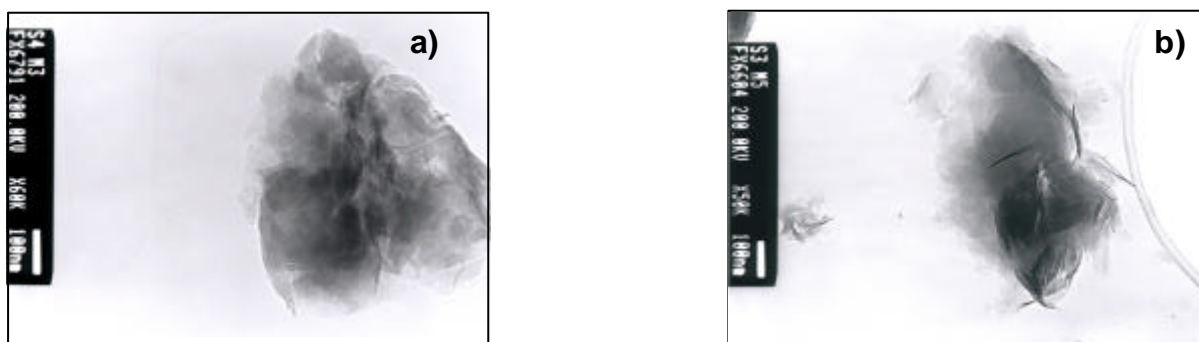


Figura 4.7. Imágenes de MET de dos partículas de esmectita pertenecientes a la formación *mass flow*. En ambas se puede observar el aspecto de copo con terminaciones en punta; a) muestra S4-M3 y b) S3-M5



Figura 4.8. Imágenes de MET de partículas de esmectita de la formación tobas blancas. En ellas se aprecia el aspecto de copo con terminaciones en punta de pincel; a) muestra S3-M10 y b) muestra S4-M4

El análisis químico y las fórmulas estructurales de todas las muestras están recogidos en las Tablas 4.6 a 4.14. Hay que indicar que, debido a que la muestra S3-M11 corresponde a una composición intermedia entre la formación tobas blancas y *mass flow*, los valores de la composición química de las partículas de esmectita se han dividido en dos grupos pertenecientes a cada formación litológica.

La composición química de las partículas de esmectita de las muestras pertenecientes a la formación *mass flow* presenta, en general, unos contenidos variables de  $\text{SiO}_2$ , comprendidos entre 59 y 65%, con un valor medio de 62% y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con valores desde 12 al 20%, con un valor medio del 17%. Los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son también muy variables, entre el 7 y el 15%, con un valor medio del 9%. El contenido en  $\text{MgO}$  tiene las mismas características, variando entre el 6 y el 12%, con un valor medio del 9%. Una excepción es la muestra S1-M6, ya que presenta un contenido más alto en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con un valor entre 28.73 y 20.15% y una composición más heterogénea, con un contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que varía entre 4.0 y 13.22 y de  $\text{MgO}$  entre 5.45 a 12.64 %. (ver Tablas 4.6, 4.7, 4.9, 4.10, 4.12 y 4.13).

Las esmectitas de las tobas blancas presentan una composición química más homogénea, como muestra el valor bajo de sus desviaciones estándar (Ver Tablas 4.8, 4.11, 4.12 y 4.14). No se observan variaciones significativas entre las distintas partículas de una misma muestra, ni entre muestras distintas. Presentan un contenido en  $\text{SiO}_2$  mayor que las anteriores y comprendido entre el 64 y el 68%, con un valor medio de 66.50%. El contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es similar o ligeramente superior al de las muestras de la formación anterior, variando entre el 16 y el 21%, con un valor

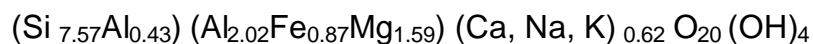
medio de 19%. Los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  son más bajos que en las de la formación *mass flow*, con unos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre el 4 y el 8%, con 6% como valor medio y de  $\text{MgO}$  entre el 6 y el 9%, con un valor medio del 7.5%. Hay que resaltar que, generalmente, en estas muestras el contenido en  $\text{MgO}$  es mayor que el de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , al contrario que en las esmectitas de la formación *mass flow*, que el porcentaje en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es más alto.

En relación a la fórmula estructural, las esmectitas de la formación *mass flow* se caracterizan por presentar un predominio de la carga tetraédrica, que varía de 0.12 a 0.76 por celdilla unidad y una carga octaédrica entre 0.04 y 0.65, con un contenido en átomos de Fe entre 0.62 y 1.42 y de átomos de Mg entre 1.30 y 2.21. La suma de cationes octaédricos varía desde 4.24 a 4.77 por celdilla unidad. Las esmectitas analizadas de la formación *mass flow* se pueden clasificar por la distribución de carga, en esmectitas del tipo beidellita, ya que presentan un predominio de la carga tetraédrica. La muestra S1-M6, con características algo diferentes, presenta una carga tetraédrica entre 0.34 y 1.76, la carga octaédrica varía entre 0.16 y 1.48, un contenido en átomos de Fe entre 0.34 y 1.26 y de átomos de Mg entre 0.97 y 2.34. La suma de los cationes octaédricos varía desde 4.24 a 5.27 por celdilla unidad. Por su distribución de carga y la suma de cationes octaédricos se clasifica como una esmectita con composición intermedia entre las esmectitas dioctaédricas y las trioctaédricas, es decir entre una beidellita y una saponita.

Por otro lado, las esmectitas de las tobas blancas presentan una carga octaédrica entre 0.24 y 0.80, con un contenido de átomos de Fe entre 0.32 y 0.72 y un contenido de átomos de Mg entre 1.06 y 1.70. La suma de los cationes octaédricos varía desde 4.10 a 4.37, que es menor que en las esmectitas de la formación *mass flow*. La carga tetraédrica varía de 0.01 y 0.29 y muestran un predominio de la carga octaédrica. Estas esmectitas, en función de la distribución de la carga, se pueden definir, por lo tanto, como esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita.

El principal catión octaédrico en todas las esmectitas estudiadas de las dos formaciones es, como corresponde a esmectitas dioctaédricas, el Al, seguido por el Mg y el  $\text{Fe}^{3+}$ .

A partir de los valores medios de los cationes de las esmectitas analizadas, se han establecido las fórmulas estructurales para las esmectitas de las dos formaciones estudiadas. Así, la fórmula media de las esmectitas de la formación *mass flowes*:



Y la fórmula estructural de las esmectitas de la formación tobas blancas es:

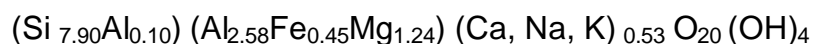


Tabla 4.6. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S1-M6 (formación Mass Flow)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63.68	58.47	49.35	59.83	59.82	52.26	50.19	52.88	57.44	54.66	55.99	61.06	55.51	57.59	53.7	56.16	4.08	63.68	49.35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20.15	25.28	21.84	28.73	25.57	21.81	25.16	23.07	23.46	22.19	24.26	25.57	23.06	22.47	21.38	23.60	2.18	28.73	20.15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.68	5.96	13.22	4.00	4.88	11.61	10.89	11.21	7.11	9.14	7.34	4.11	8.65	8.26	10.26	8.14	2.91	13.22	3.83
<b>MgO</b>	6.79	7.35	12.34	5.45	6.67	12.21	12.52	11.34	7.97	11.17	8.43	6.7	9.83	8.58	12.64	9.33	2.52	12.64	5.45
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.9	1.24	2.33	0.65	1.46	0.8	0.33	1.65	2.14	1.38	1.6	0.85	1.03	1.58	0.77	1.25	0.56	2.33	0.33
<b>CaO</b>	1.89	0.73	0.64	0.85	0.68	0.7	0.37	0.63	0.61	0.6	0.88	0.76	0.94	1.00	0.72	0.80	0.34	1.89	0.37
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.91	0.98	0.29	0.66	0.93	0.61	0.54	0.69	1.27	0.86	1.49	0.96	0.98	0.51	0.54	0.81	0.31	1.49	0.29
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>																			
<b>Si</b>	7.66	7.07	6.27	7.12	7.20	6.52	6.24	6.52	7.04	6.76	6.88	7.29	6.83	7.06	6.66	6.87	0.39	7.66	6.24
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.34	0.93	1.73	0.88	0.80	1.48	1.76	1.48	0.96	1.24	1.12	0.71	1.17	0.94	1.34	1.13	0.39	1.76	0.34
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.51	2.68	1.55	3.15	2.82	1.73	1.93	1.87	2.43	2.00	2.39	2.89	2.17	2.30	1.78	2.28	0.47	3.15	1.55
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.51	0.54	1.26	0.34	0.44	1.09	1.02	1.04	0.66	0.85	0.68	0.37	0.80	0.76	0.96	0.75	0.28	1.26	0.34
<b>Mg</b>	1.22	1.32	2.34	0.97	1.20	2.27	2.32	2.08	1.46	2.06	1.54	1.19	1.80	1.57	2.34	1.71	0.49	2.34	0.97
<b>S</b>	4.24	4.55	5.15	4.46	4.46	5.09	5.27	4.99	4.54	4.90	4.61	4.45	4.78	4.63	5.08	4.75	0.31	5.27	4.24
<b>Cationes</b>																			
<b>Ca</b>	0.24	0.09	0.09	0.11	0.09	0.09	0.05	0.08	0.08	0.08	0.12	0.10	0.12	0.13	0.10	0.10	0.04	0.24	0.05
<b>K</b>	0.14	0.19	0.38	0.10	0.22	0.13	0.05	0.26	0.33	0.22	0.25	0.13	0.16	0.25	0.12	0.20	0.09	0.38	0.05
<b>Na</b>	0.21	0.23	0.07	0.15	0.22	0.15	0.13	0.16	0.30	0.21	0.35	0.22	0.23	0.12	0.13	0.19	0.07	0.35	0.07
<b>Carga laminar</b>	0.84	0.61	0.62	0.47	0.62	0.46	0.28	0.59	0.80	0.58	0.84	0.55	0.64	0.63	0.44	0.60	0.15	0.84	0.28

SD: Desviación Estándar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.7. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S2-M6 (formación Mass Flow)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.17	61.63	62.22	58.81	61.79	60.08	62.98	60.54	60.91	61.06	63.65	61.17	1.50	63.65	58.81
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.08	20.39	18.17	17.8	18.4	17.06	19.33	19.12	16.87	18.26	18.42	18.35	1.00	20.39	16.87
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.39	8.31	9.8	9.89	8.39	8.77	7.51	7.83	11.21	8.33	8.41	9.08	1.31	11.39	7.51
<b>MgO</b>	9.15	7.54	7.64	10.7	7.45	9.03	7.53	7.59	8.44	7.56	7.44	8.19	1.05	10.70	7.44
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.32	0.41	0.24	0.66	0.88	0.73	0.47	0.63	0.32	0.31	0.5	0.50	0.20	0.88	0.24
<b>CaO</b>	1.34	1.31	1.34	1.45	2.14	3.61	1.59	3.58	1.47	3.65	1.85	2.12	0.99	3.65	1.31
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.54	0.4	0.59	0.69	0.94	0.73	0.61	0.6	0.74	0.77	0.76	0.67	0.14	0.94	0.40
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>															
<b>Si</b>	7.27	7.45	7.56	7.24	7.56	7.40	7.60	7.41	7.47	7.47	7.63	7.46	0.13	7.63	7.27
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.73	0.55	0.44	0.76	0.44	0.60	0.40	0.59	0.53	0.53	0.37	0.54	0.13	0.76	0.37
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.89	2.36	2.16	1.82	2.16	1.87	2.34	2.16	1.91	2.10	2.24	2.09	0.19	2.36	1.82
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.05	0.76	0.90	0.92	0.90	0.81	0.68	0.72	1.03	0.77	0.76	0.85	0.12	1.05	0.68
<b>Mg</b>	1.68	1.36	1.38	1.96	1.38	1.66	1.35	1.38	1.54	1.38	1.33	1.49	0.20	1.96	1.33
<b>S Cationes</b>	4.62	4.47	4.43	4.69	4.43	4.34	4.38	4.27	4.49	4.24	4.32	4.43	0.14	4.69	4.24
<b>Ca</b>	0.18	0.17	0.17	0.19	0.17	0.48	0.21	0.47	0.19	0.48	0.24	0.27	0.14	0.48	0.17
<b>K</b>	0.05	0.06	0.04	0.10	0.04	0.11	0.07	0.10	0.05	0.05	0.08	0.07	0.03	0.11	0.04
<b>Na</b>	0.13	0.09	0.14	0.16	0.14	0.17	0.14	0.14	0.18	0.18	0.18	0.15	0.03	0.18	0.09
<b>Carga laminar</b>	0.53	0.50	0.52	0.65	0.52	1.24	0.63	1.18	0.61	1.19	0.73	0.75	0.30	1.24	0.50

SD: Desviación Estándar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.8. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S2-M10 (formación tobas blancas)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.28	65.85	67.18	66.44	66.03	66.41	65.88	67.81	67.35	66.39	66.56	0.66	67.81	65.88
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.68	20.03	19.74	20.11	19.58	19.44	19.64	19.05	19.09	18.87	19.42	0.49	20.11	18.68
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.39	4.28	3.91	4.23	5.24	4.34	5.36	4.1	4.36	5.56	4.68	0.63	5.56	3.91
<b>MgO</b>	7.08	7.24	6.83	6.08	7.12	7.24	6.89	6.73	6.63	6.64	6.85	0.35	7.24	6.08
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.48	0.45	0.51	0.45	0.32	0.54	0.45	0.43	0.4	0.41	0.44	0.06	0.54	0.32
<b>CaO</b>	1.23	1.34	1.14	1.53	1.12	1.23	1.17	1.23	1.43	1.26	1.27	0.13	1.53	1.12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.75	0.7	0.55	0.99	0.48	0.7	0.45	0.43	0.57	0.74	0.64	0.17	0.99	0.43
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>														
<b>Si</b>	7.90	7.83	7.95	7.90	7.85	7.89	7.84	8.00	7.98	7.91	7.91	0.06	8.00	7.83
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.10	0.17	0.05	0.10	0.15	0.11	0.16	0.00	0.02	0.09	0.10	0.06	0.17	0.00
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.52	2.63	2.70	2.71	2.59	2.61	2.60	2.68	2.65	2.56	2.63	0.06	2.71	2.52
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.48	0.38	0.35	0.38	0.47	0.39	0.48	0.36	0.39	0.50	0.42	0.06	0.50	0.35
<b>Mg</b>	1.26	1.28	1.20	1.08	1.26	1.28	1.22	1.19	1.17	1.18	1.21	0.06	1.28	1.08
<b>S Cationes</b>	4.27	4.30	4.25	4.17	4.32	4.28	4.30	4.23	4.21	4.24	4.26	0.05	4.32	4.17
<b>Ca</b>	0.16	0.17	0.14	0.19	0.14	0.16	0.15	0.16	0.18	0.16	0.16	0.02	0.18	0.14
<b>K</b>	0.07	0.07	0.08	0.07	0.05	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.01	0.08	0.06
<b>Na</b>	0.17	0.16	0.13	0.23	0.11	0.16	0.10	0.10	0.13	0.17	0.15	0.04	0.23	0.10
<b>Carga laminar</b>	0.56	0.57	0.49	0.69	0.44	0.56	0.47	0.48	0.55	0.55	0.54	0.07	0.69	0.44

SD: desviación estandar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo



Tabla 4.9. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S3-M2 (formación *Mass Flow*)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	SD	v. max	v. mín
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.73	61.57	61.70	63.51	63.57	60.99	63.48	65.05	61.99	61.84	61.01	62.31	1.38	63.57	60.73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.66	17.37	16.71	18.5	17.85	13.58	16.6	17.13	17.49	16.47	17.3	16.61	1.58	17.85	13.58
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.76	8.98	9.84	8.47	7.50	12.41	9.99	9.58	9.11	9.17	9.56	9.67	1.39	12.41	7.50
<b>MgO</b>	12.01	9.14	8.88	6.41	8.67	11.19	7.24	8.87	9.52	11.10	9.95	9.36	1.67	12.01	6.41
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.73	0.48	0.99	0.40	0.78	0.20	0.25	0.58	0.53	0.20	0.50	0.51	0.25	0.99	0.20
<b>CaO</b>	1.11	1.77	1.50	1.57	0.96	1.63	2.43	1.79	1.36	1.23	1.67	1.55	0.40	2.43	0.96
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.60	0.19	1.14	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.37	1.14	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>															
<b>Si</b>	7.49	7.51	7.55	7.68	7.70	7.52	7.71	7.67	7.53	7.51	7.44	7.57	0.10	7.71	7.44
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.51	0.49	0.45	0.32	0.30	0.48	0.29	0.33	0.47	0.49	0.56	0.43	0.10	0.56	0.29
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.47	2.01	1.97	2.32	2.25	1.49	2.09	2.04	2.03	1.87	1.93	1.95	0.27	2.32	1.47
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.09	0.82	0.91	0.91	0.68	1.15	0.91	0.85	0.83	0.84	0.88	0.90	0.13	1.15	0.68
<b>Mg</b>	2.21	1.66	1.62	1.62	1.56	2.05	1.31	1.56	1.72	2.01	1.81	1.74	0.26	2.21	1.31
<b>S Cationes</b>	4.77	4.49	4.49	4.25	4.47	4.69	4.31	4.44	4.58	4.72	4.62	4.53	0.16	4.77	4.25
<b>Ca</b>	0.15	0.23	0.20	0.20	0.12	0.22	0.32	0.23	0.18	0.16	0.22	0.20	0.05	0.32	0.15
<b>K</b>	0.11	0.07	0.16	0.06	0.12	0.03	0.04	0.09	0.08	0.03	0.08	0.08	0.04	0.12	0.03
<b>Na</b>	0.00	0.14	0.00	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.27	0.00
<b>Carga laminar</b>	0.41	0.68	0.59	0.74	0.47	0.46	0.67	0.54	0.44	0.36	0.51	0.53	0.12	0.74	0.36

SD: desviación estandar; v. max.: valor máximo; v. mín.: valor mínimo

Tabla 4.10. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S3-M5 (formación *Mass Flow*)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	SD	v. max.	v. min.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62.47	61.77	61.66	59.84	59.43	59.11	63.6	62.87	61.17	60.92	59.73	61.14	1.49	63.60	59.43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.64	14.87	16.06	17.33	16.33	19.73	17.11	17.40	18.68	15.58	15.39	16.83	1.44	19.73	14.87
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.93	10.51	10.28	9.54	10.29	9.21	7.66	6.71	7.25	11.5	10.68	9.41	1.55	10.68	6.71
<b>MgO</b>	8.23	8.36	8.69	10.25	8.83	8.30	7.75	8.04	7.8	8.9	9.84	8.64	0.80	10.25	7.75
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.51	2.21	1.31	1.13	1.24	1.27	1.59	1.64	2.38	1.7	1.71	1.52	0.52	2.38	0.51
<b>CaO</b>	1.93	1.29	1.61	1.75	2.51	1.66	2.28	1.75	1.89	1.24	1.88	1.80	0.37	2.51	1.24
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.23	1.00	0.39	0.17	1.35	0.40	0	0.58	0.83	0.16	0.78	0.54	0.41	1.35	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>															
<b>Si</b>	7.62	7.64	7.57	7.35	7.38	7.27	7.73	7.70	7.50	7.52	7.41	7.52	0.15	7.73	7.35
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.38	0.36	0.43	0.65	0.62	0.73	0.27	0.30	0.50	0.48	0.59	0.48	0.15	0.73	0.27
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.01	1.81	1.89	1.86	1.76	2.13	2.18	2.22	2.19	1.79	1.67	1.96	0.20	2.22	1.67
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.91	0.98	0.95	0.88	0.96	0.85	0.70	0.62	0.67	1.07	1.00	0.87	0.15	1.07	0.62
<b>Mg</b>	1.49	1.54	1.59	1.88	1.63	1.52	1.40	1.47	1.42	1.64	1.82	1.58	0.15	1.88	1.40
<b>S cationes</b>	4.41	4.33	4.43	4.62	4.36	4.51	4.28	4.30	4.28	4.5	4.49	4.41	0.11	4.62	4.28
<b>Ca</b>	0.25	0.17	0.21	0.23	0.33	0.22	0.30	0.23	0.25	0.16	0.25	0.24	0.05	0.33	0.16
<b>K</b>	0.08	0.35	0.21	0.18	0.20	0.20	0.25	0.26	0.37	0.27	0.27	0.24	0.08	0.37	0.08
<b>Na</b>	0.05	0.24	0.09	0.04	0.32	0.10	0.00	0.14	0.20	0.04	0.19	0.13	0.10	0.32	0.00
<b>Carga laminar</b>	0.64	0.93	0.72	0.68	1.19	0.73	0.84	0.85	1.07	0.63	0.96	0.84	0.18	1.07	0.63

SD: Desviación Estándar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.11. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S3-M10 (formación tobas blancas)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.45	65.07	67.42	67.64	65.30	66.54	63.73	67.84	65.55	65.86	65.73	66.19	1.30	67.84	63.73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.4	18.71	19.92	18.13	19.08	19.38	16.49	17.57	18.43	20.01	18.12	18.57	1.03	20.01	16.49
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.02	5.58	3.65	4.37	5.47	4.26	7.93	4.59	5.01	4.45	7.49	5.26	1.34	7.93	4.26
<b>MgO</b>	5.95	6.29	6.4	6.48	6.40	7.11	9.41	6.96	7.57	6.68	5.68	6.81	1.01	9.41	5.68
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.01	1.06	1.76	2.22	1.45	0.74	0.91	1.89	2.32	0.87	0.52	1.43	0.64	2.32	0.52
<b>CaO</b>	1.18	2.16	0.86	1.15	0.88	1.20	1.53	1.15	1.13	1.09	1.05	1.22	0.36	2.16	0.88
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	1.13	0.00	0.00	1.44	0.78	0.00	0.00	0.00	1.08	1.41	0.53	0.63	1.44	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>															
<b>Si</b>	8.04	7.82	7.99	8.06	7.84	7.90	7.71	8.08	7.87	7.84	7.89	7.91	0.12	8.08	7.71
<b>Al<sup>IV</sup></b>	-0.04	0.18	0.01	-0.06	0.16	0.10	0.29	-0.08	0.13	0.16	0.11	0.09	0.12	0.29	-0.08
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.59	2.48	2.77	2.61	2.54	2.61	2.06	2.55	2.47	2.65	2.46	2.53	0.18	2.77	2.06
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.45	0.50	0.33	0.39	0.49	0.38	0.72	0.41	0.45	0.40	0.68	0.47	0.12	0.72	0.33
<b>Mg</b>	1.06	1.13	1.13	1.15	1.14	1.26	1.70	1.23	1.35	1.18	1.02	1.21	0.19	1.70	1.02
<b>S Cationes</b>	4.10	4.11	4.22	4.15	4.17	4.26	4.49	4.19	4.28	4.22	4.15	4.21	0.11	4.49	4.10
<b>Ca</b>	0.15	0.28	0.11	0.15	0.11	0.15	0.20	0.15	0.15	0.14	0.14	0.16	0.05	0.28	0.11
<b>K</b>	0.31	0.16	0.27	0.34	0.22	0.11	0.14	0.29	0.36	0.13	0.08	0.22	0.10	0.36	0.08
<b>Na</b>	0.00	0.26	0.00	0.00	0.33	0.18	0.00	0.00	0.00	0.25	0.33	0.12	0.15	0.33	0.00
<b>Carga laminar</b>	0.61	0.98	0.48	0.63	0.78	0.60	0.54	0.58	0.65	0.66	0.68	0.65	0.13	0.98	0.48

SD: Desviación Estandar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.12a.Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S3-M11 (intermedia)  
Composición tipo *mass flow*

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	Media	SD	v. max.	v. min.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58.92	62.53	63.77	61.72	61.18	64.62	62.12	2.02	64.62	58.92
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.42	17.46	14.57	17.26	12.42	16.69	15.80	1.95	17.46	12.42
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.00	10.83	12.01	8.87	15.17	8.66	11.26	2.41	15.17	8.66
<b>MgO</b>	9.69	7.16	8.08	8.58	9.34	8.24	8.52	0.91	9.69	7.16
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.11	0.29	0.36	0.98	0.33	0.87	0.66	0.37	1.11	0.29
<b>CaO</b>	1.30	1.73	1.21	2.60	1.55	0.92	1.55	0.58	2.60	0.92
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.22	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Si</b>	7.3	7.61	7.78	7.54	7.6	7.8	7.61	0.18	7.80	7.30
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.7	0.39	0.22	0.46	0.4	0.2	0.40	0.18	0.70	0.20
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.7	2.11	1.87	2.02	1.41	2.17	1.88	0.29	2.17	1.70
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.12	0.99	1.1	0.81	1.42	0.79	1.04	0.23	1.42	0.79
<b>Mg</b>	1.79	1.3	1.47	1.56	1.73	1.48	1.56	0.18	1.79	1.30
<b>S Cation.</b>	4.61	4.4	4.44	4.4	4.56	4.44	4.48	0.09	4.61	4.44
<b>Ca</b>	0.17	0.23	0.16	0.34	0.21	0.12	0.21	0.08	0.34	0.12
<b>K</b>	0.18	0.04	0.06	0.15	0.05	0.13	0.10	0.06	0.18	0.04
<b>Na</b>	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00
<b>Carga laminar</b>	0.65	0.50	0.37	0.83	0.46	0.37	0.53	0.18	0.83	0.37

SD: Desviación Estandar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.12b. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S3-M11 (intermedia)  
Composición tipo tobas blancas

Oxidos %	8	9	10	11	12	Media	SD	v. max.	v. min.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.89	67.47	67.86	67.06	66.16	67.29	0.72	67.89	66.16
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.25	19.44	18.42	20.02	17.91	18.81	0.89	20.02	17.91
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.95	3.8	4.87	3.64	6.49	4.55	1.18	6.49	3.64
<b>MgO</b>	8.06	6.7	7.29	7.29	7.6	7.39	0.50	8.06	6.70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.99	1.36	0.41	0.74	0.95	0.89	0.35	1.36	0.41
<b>CaO</b>	0.87	1.24	1.16	1.24	0.89	1.08	0.19	1.24	0.87
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Si</b>	8.03	7.99	8.02	7.92	7.9	7.97	0.06	8.03	7.90
<b>Al<sup>IV</sup></b>	-0.03	0.01	-0.02	0.08	0.1	0.03	0.06	0.08	-0.03
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.57	2.7	2.59	2.71	2.42	2.60	0.12	2.71	2.42
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.35	0.34	0.43	0.32	0.58	0.40	0.11	0.58	0.32
<b>Mg</b>	1.42	1.18	1.28	1.28	1.35	1.30	0.09	1.42	1.18
<b>S Cation.</b>	4.34	4.22	4.3	4.31	4.36	4.31	0.05	4.36	4.22
<b>Ca</b>	0.11	0.16	0.15	0.16	0.11	0.14	0.03	0.16	0.11
<b>K</b>	0.15	0.21	0.06	0.11	0.14	0.13	0.06	0.21	0.04
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Carga Laminar</b>	0.37	0.53	0.36	0.43	0.36	0.41	0.07	0.53	0.36

SD: desviación estandar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.13. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S4-M3 (formación *Mass Flow*)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.17	64.66	64	64.35	60.66	63.5	65.67	64.58	63.47	63.90	1.38	65.67	60.66
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.39	17.26	17.95	17.25	16.86	18.04	16.74	17.82	17.88	17.58	0.57	18.39	16.74
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.28	7.4	7.97	7.29	8.96	8.36	7.17	8.04	7.34	7.76	0.62	8.96	7.17
<b>MgO</b>	8.56	8.45	8.41	8.49	10.59	8.63	8.56	7.84	9.51	8.78	0.80	10.59	7.84
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.64	0.66	0.41	0.93	0.72	0.24	0.3	0.57	0.78	0.58	0.23	0.93	0.24
<b>CaO</b>	0.93	1.35	1.22	1.26	1.34	1.15	0.89	0.98	1.02	1.13	0.18	1.35	0.89
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.47	0.69	0.00	0.54	0.00	0.00	0.19	0.29	0.54	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>													
<b>Si</b>	7.71	7.79	7.70	7.76	7.43	7.65	7.88	7.77	7.65	7.70	0.13	7.88	7.43
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.29	0.21	0.30	0.24	0.57	0.35	0.12	0.23	0.35	0.30	0.13	0.57	0.12
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.31	2.24	2.25	2.21	1.87	2.21	2.24	2.30	2.19	2.20	0.13	2.31	1.87
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.66	0.67	0.72	0.66	0.83	0.76	0.65	0.73	0.67	0.71	0.06	0.83	0.65
<b>Mg</b>	1.53	1.52	1.51	1.52	1.93	1.55	1.53	1.41	1.71	1.58	0.15	1.93	1.41
<b>S Cationes</b>	4.50	4.43	4.48	4.40	4.62	4.52	4.42	4.44	4.56	4.49	0.07	4.62	4.40
<b>Ca</b>	0.12	0.17	0.16	0.16	0.18	0.15	0.11	0.13	0.13	0.15	0.02	0.18	0.11
<b>K</b>	0.10	0.10	0.06	0.14	0.11	0.04	0.05	0.09	0.12	0.09	0.03	0.14	0.04
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.11	0.16	0.00	0.13	0.00	0.00	0.04	0.07	0.16	0.00
<b>Carga laminar</b>	0.34	0.45	0.38	0.58	0.63	0.33	0.40	0.34	0.38	0.43	0.11	0.63	0.33

SD: desviación estandar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

Tabla 4.14. Composición química y fórmulas estructurales de la esmectita de la muestra S4-M4 (formación tobas blancas)

Oxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Media	SD	v. max	v. min
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.38	66.94	66.64	65.17	66.06	66.08	64.87	66.4	66.61	65.82	66.00	0.68	66.94	64.87
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.64	19.5	18.76	19.00	18.87	18.51	19.49	20.67	20.09	19.2	19.27	0.68	20.67	18.51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.51	6.04	5.90	5.96	5.81	6.23	5.29	4.09	4.57	5.65	5.61	0.75	6.51	4.09
<b>MgO</b>	7.22	6.02	6.55	7.64	7.13	6.86	7.62	6.79	6.85	6.58	6.93	0.50	7.64	6.02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.35	0.3	0.2	0.22	0.31	0.34	0.31	0.65	0.18	0.34	0.32	0.13	0.65	0.18
<b>CaO</b>	0.77	0.57	1.35	0.96	1.04	1.14	1.07	0.86	1.03	1.15	0.99	0.22	1.35	0.57
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.82	0.64	0.63	0.80	0.65	0.87	1.16	0.47	0.53	1.12	0.77	0.23	1.16	0.47
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>														
<b>Si</b>	7.83	7.94	7.92	7.79	7.87	7.88	7.76	7.86	7.89	7.86	7.86	0.05	7.94	7.76
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.17	0.06	0.08	0.21	0.13	0.12	0.24	0.14	0.11	0.14	0.14	0.05	0.24	0.06
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.46	2.66	2.55	2.47	2.52	2.49	2.50	2.74	2.69	2.56	2.56	0.10	2.74	2.46
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.59	0.54	0.53	0.59	0.52	0.56	0.56	0.36	0.41	0.51	0.52	0.08	0.59	0.36
<b>Mg</b>	1.29	1.06	1.16	1.36	1.27	1.22	1.22	1.20	1.21	1.17	1.22	0.08	1.36	1.06
<b>S Cationes</b>	4.34	4.26	4.24	4.37	4.31	4.26	4.34	4.30	4.31	4.24	4.30	0.05	4.37	4.24
<b>Ca</b>	0.10	0.07	0.17	0.12	0.13	0.15	0.14	0.11	0.13	0.15	0.13	0.03	0.17	0.07
<b>K</b>	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.10	0.03	0.05	0.05	0.02	0.10	0.03
<b>Na</b>	0.19	0.15	0.15	0.19	0.15	0.20	0.27	0.11	0.12	0.26	0.18	0.05	0.27	0.12
<b>Carga laminar</b>	0.44	0.34	0.52	0.46	0.46	0.54	0.59	0.42	0.41	0.60	0.48	0.08	0.60	0.34

SD: desviación estándar; v. max.: valor máximo; v. min.: valor mínimo

### 4.3. Estudio textural por microscopia electrónica de barrido

Se han estudiado, mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) convencional con un sistema analítico de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX), nueve muestras procedentes de los sondeos 1, 2, 3 y 4. De ellas, cinco pertenecen a la formación *mass flow*, tres corresponden a la formación de las tobas blancas y una presenta una composición intermedia, puesto que se ha cogido en la zona de transición entre las dos formaciones anteriores. Así mismo, el estudio se ha completado mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido *field emission* en tres de las muestras anteriores (S1-M6, S2-M10 y S3-M10).

#### 4.3.1. Sondeo 1

##### Muestra S1-M4 (5.8m)

Esta muestra corresponde a la formación litológica *mass flow*, ya que está cogida a 5.8m de profundidad en el sondeo 1, el cual atraviesa solamente a esta formación litológica.

La muestra está formada mayoritariamente por esmectita que presenta una morfología en láminas alabeadas con bordes rizados, con contactos cara-borde, tipo cornflake y que, en ocasiones, forma agregados esféricos, como se puede ver en la Figuras 4.9 a y b. Además, se ha observado como la esmectita se forma a partir del feldespato, de manera que la arcilla forma una fina película de alteración sobre la superficie del feldespato, que a medida que la alteración progresa se originan cristales de esmectita bien desarrollados (ver Figuras 4.9 a, b y c).

En ocasiones, la esmectita está asociada a otro mineral que muestra una morfología en láminas de 15 a 20  $\mu\text{m}$  de longitud, con forma de escamas con contactos cara-cara. El análisis de los elementos mayoritarios mediante EDAX muestra un alto contenido en Fe y Mg (ver Figura 4.10 a y b) lo que indica que posiblemente corresponda al interestratificado clorita/esmectita, tipo corrensita, que ha sido identificado por DRX en esta muestra.



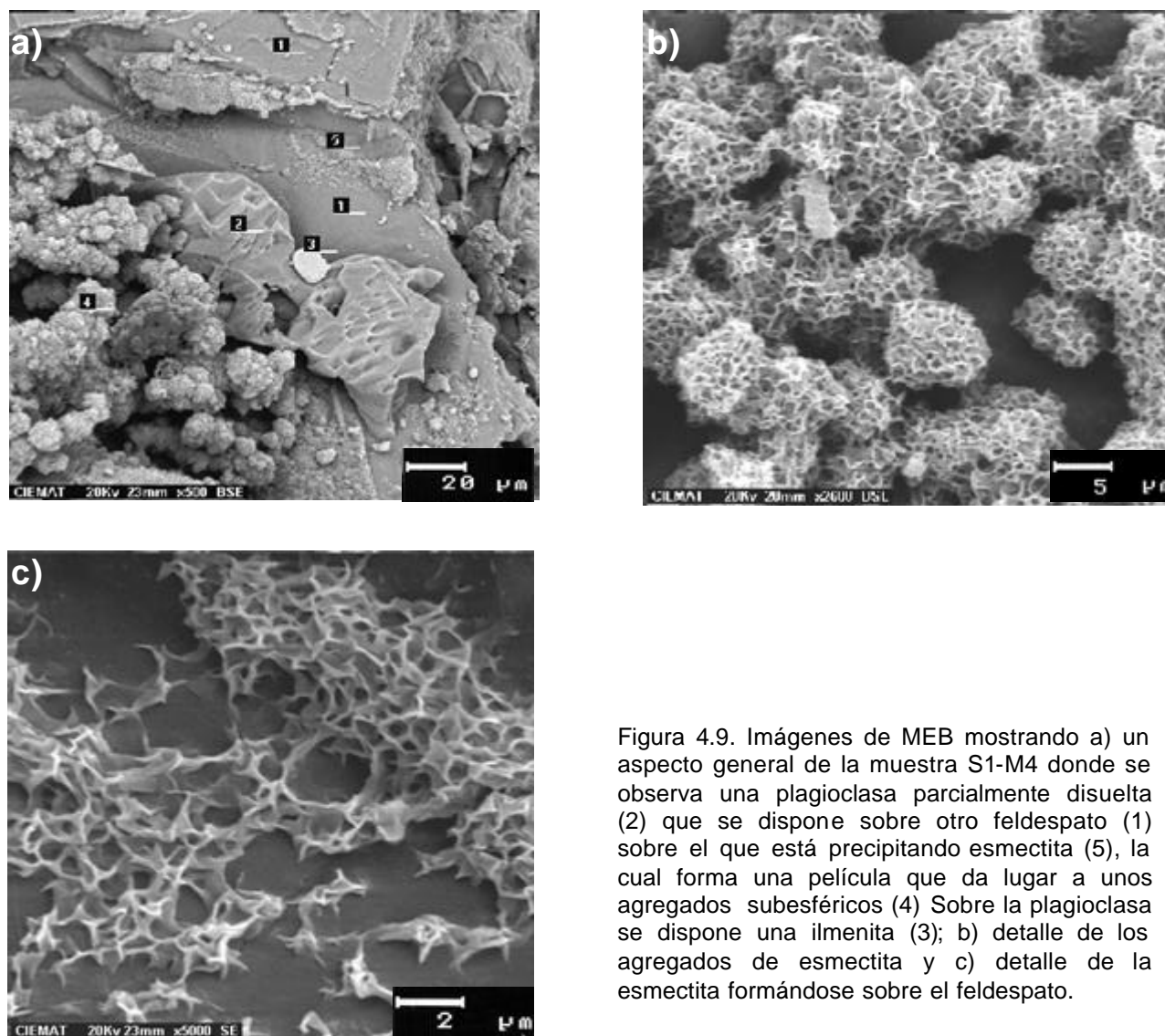


Figura 4.9. Imágenes de MEB mostrando a) un aspecto general de la muestra S1-M4 donde se observa una plagioclasa parcialmente disuelta (2) que se dispone sobre otro feldespato (1) sobre el que está precipitando esmectita (5), la cual forma una película que da lugar a unos agregados subesféricos (4) Sobre la plagioclasa se dispone una ilmenita (3); b) detalle de los agregados de esmectita y c) detalle de la esmectita formándose sobre el feldespato.

En cuanto a los feldespatos, mediante el análisis por EDAX se han distinguido feldespato-K y plagioclasas. La plagioclasa se presenta como cristales subidiomorfos con abundantes huellas de disolución (ver Figura 4.9 a).

También se ha identificado con relativa frecuencia mordenita, que presenta una morfología fibroso radial, rellenando huecos y en estrecha asociación con la esmectita (ver Figura 4.10 a).

Entre los minerales accesorios observados se han identificado apatitos idiomorfos de forma frecuente (Figura 4.10) anfíboles de gran tamaño (200  $\mu\text{m}$ ) e ilmenitas.

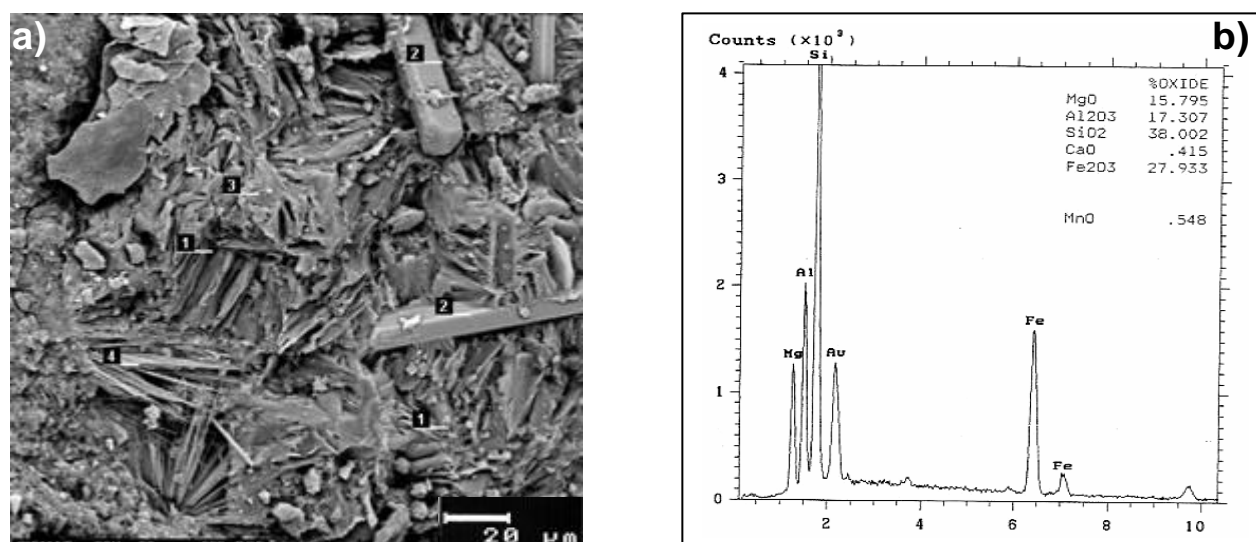


Figura 4.10. Imagen de MEB donde se observa a) un aspecto general de la muestra S1-M4 constituida principalmente por emectita (3) y un mineral laminar con un contenido alto en Fe y Mg (1). También presenta cristales idiomorfos de apatito (2) y probable mordenita con morfología fibroso radial (4) relleno de un hueco y asociado a la emectita; b) espectro del análisis mediante EDAX del mineral laminar (1), en el que se aprecia el alto contenido en Fe y Mg.

### Muestra S1-M6 (9.8m)

Esta muestra, al igual que la anterior, pertenece a la formación *mass flow* y se encuentra situada hacia la mitad del sondeo 1. Los minerales identificados en ella son: filosilicatos, zeolitas, calcita, plagioclasa, hornblenda, ilmenita y apatito.

Igualmente, esta muestra presenta esmectita con una morfología en láminas alabeadas y elongadas con bordes rizados terminados en punta (Figura 4.11 a). Esta esmectita está asociada a un mineral de la arcilla que presenta unas láminas de mayor tamaño y con un contenido en Fe y Mg alto, según el análisis químico mediante EDAX, y que podría corresponder a corrensita (ver Figura 4.11 b), como se ha puesto de manifiesto en la muestra anterior.

También, se ha observado en esta muestra la esmectita con morfología tipo *cornflake*, formando agregados laminares esféricos (Figura 4.12 a). Mediante el MEB *field emission* se ha observado que la esmectita crece a partir del vidrio volcánico recubriendo superficies. En la imagen de la Figura 4.12 b se puede ver el reemplazamiento del vidrio por esmectita, primero tapizando la pared del vidrio y terminando en forma de agregados laminares esféricos.

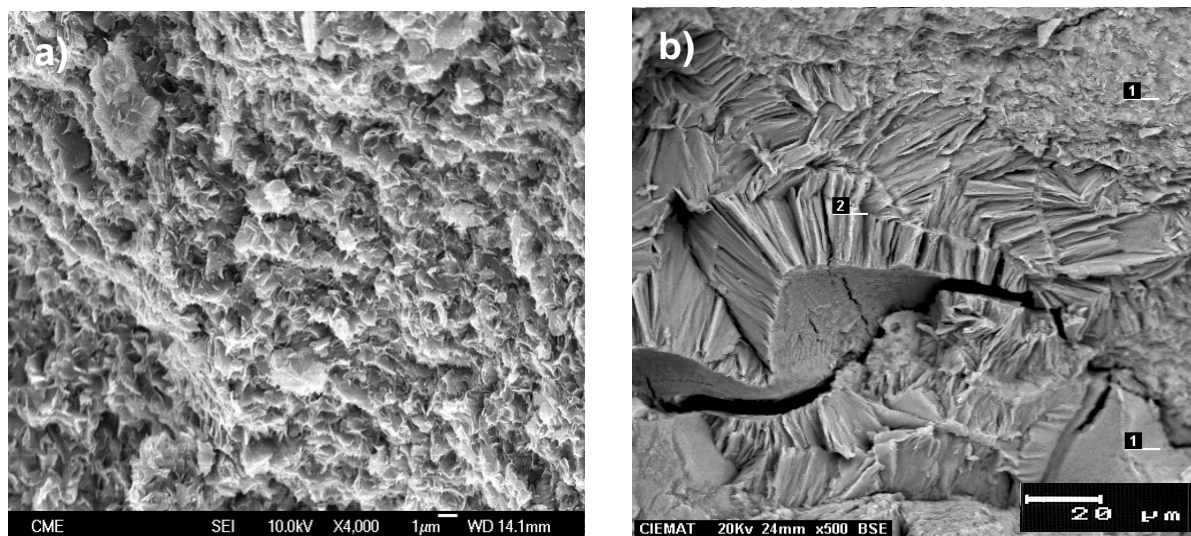


Figura 4.11. Imágenes de MEB mostrando a) el aspecto de la esmectita y b) del probable interstratificado clorita/esmectita, con las láminas orientadas cara-cara (2) y la esmectita (1) identificada con EDAX.

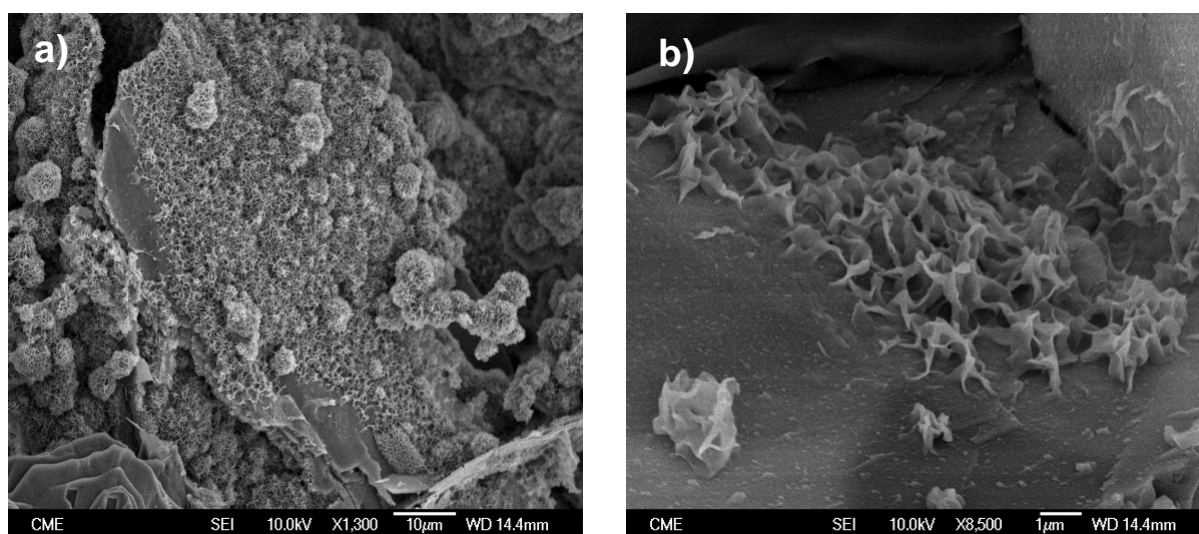


Figura 4.12. Imágenes de MEB en las que se observa a) el vidrio volcánico alterándose a esmectita y formando agregados esféricos y b) detalle del vidrio alterándose a esmectita.

Otros minerales identificados son las zeolitas, que presentan una morfología en forma de cristales primáticos elongados y fibras delgadas, con una longitud comprendida entre 5 y 30µm. El análisis semicuantitativo mediante EDAX y la morfología de los cristales sugieren que probablemente se trate de mordenita. Se encuentra igualmente relleno de cavidades y en estrecha asociación con la esmectita (Figura 4.13).

La calcita es relativamente frecuente en esta muestra y se presenta como cristales idiomorfos.

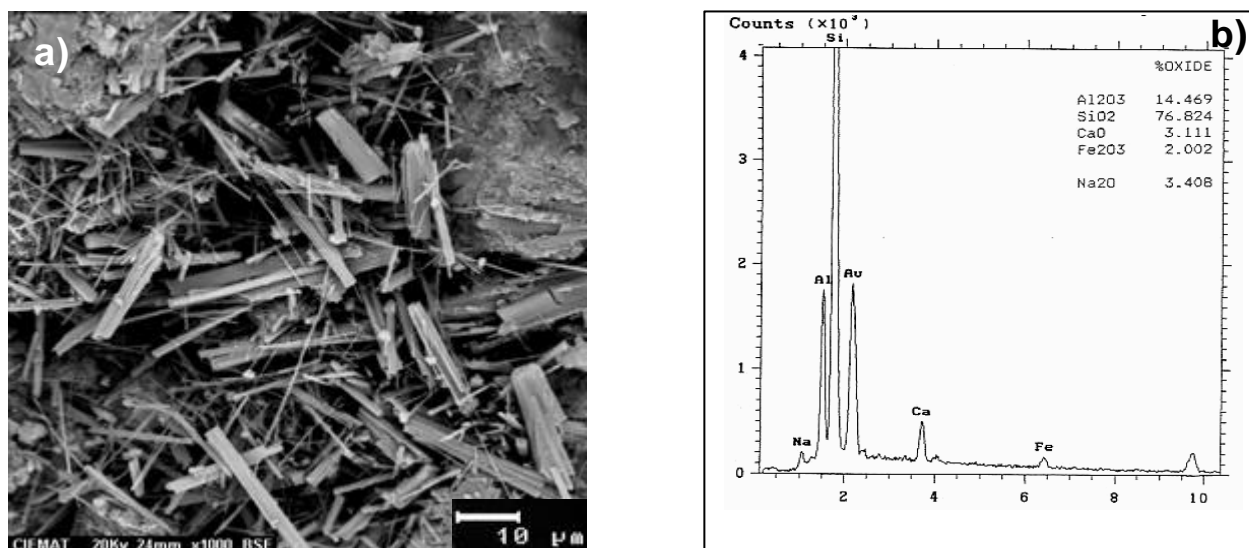


Figura 4.13. a) Imagen de MEB en la que se observa el aspecto de la mordenita relleno un hueco y asociada con la esmectita; b) espectro de EDAX de la mordenita

Entre los feldespatos, el más frecuente es la plagioclasa, que se ha identificado por EDAX. Se presenta parcialmente disuelta y transformandose en minerales de la arcilla. En ocasiones se encuentra asociada a cristales prismáticos de hornblenda (Figura 4.14) ambos parcialmente alterados a minerales de arcilla con una composición variable.

Otros minerales heredados identificados son la ilmenita y el apatito con hábitos idiomorfos a subidiomorfos.

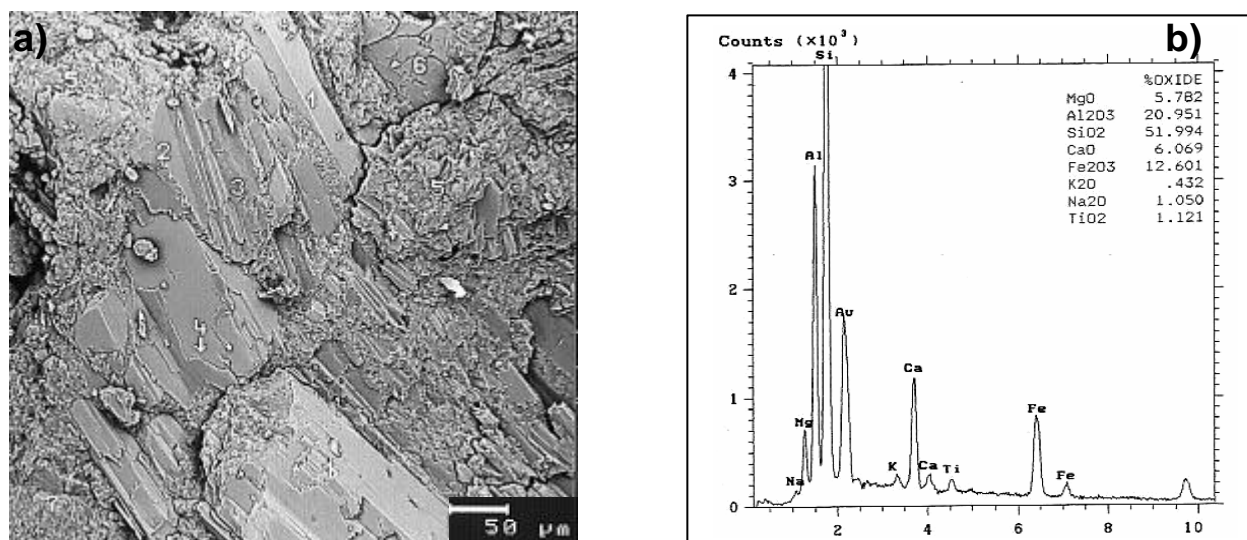


Figura 4.14. a) Imagen de MEB en la que se observan cristales de hornblenda (1 y 4) y albita asociados (3) alterándose a minerales de la arcilla no identificados (2, 5 y 6); b) espectro del análisis por EDAX de la hornblenda (1)

#### 4.3.2. Sondeo 2

##### Muestra S2-M6 (7.5 m)

Esta muestra está situada a mitad del sondeo 2 y dentro del tramo correspondiente a la formación litológica *mass flow*. Las principales fases minerales que se han observado son: filosilicatos, feldespatos, calcita, apatito e ilmenita.

En relación a los filosilicatos, en esta muestra también se observa esmectita con la misma morfología identificada en las anteriores muestras. Aparece en láminas alabeadas con los bordes rizados y morfología tipo *cornflake* y, a veces, forma agregados esféricos. Además, está presente un mineral formado por láminas de mayor tamaño y un contenido en Fe y Mg alto (Figura 4.15 a) que posiblemente corresponda al interestratificado clorita/esmectita, que ha sido identificado en las otras muestras.

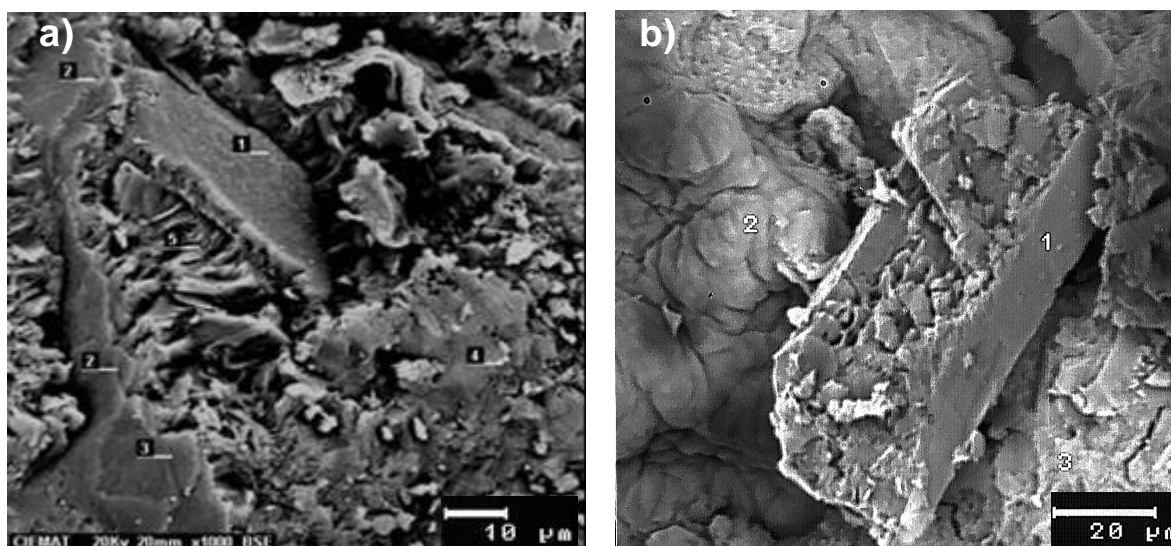


Figura 4.15. Imágenes de MEB en la que se observa a) un mineral con morfología en láminas entre 7 y 15  $\mu\text{m}$  (5) y esmectita (4). La determinación de la esmectita se ha realizado mediante análisis de elementos mayoritarios por EDAX; b) plagioclasa disuelta (1) y parcialmente alterada a minerales de la arcilla.

En cuanto a los feldespatos, es relativamente frecuente la presencia de feldespato-K y plagioclasa. Este último mineral suele encontrarse disuelto y parcialmente alterado a minerales de la arcilla (Figura 4.15b). Otros minerales heredados que se han identificado en esta muestra son el apatito y la ilmenita. También se han observado cristales subidiomorfos de calcita, que frecuentemente están corroídos.

### Muestra S2-M10 (13.5 m)

Esta muestra se sitúa casi a muro del sondeo 2 y corresponde a la formación de tobas blancas. Presenta una importante alteración y un alto contenido en arcilla. La asociación mineral estudiada está formada por filosilicatos, feldespatos, probable ópalo, zeolitas, calcita, apatito, ilmenita y biotita.

Dentro de los filosilicatos, destaca la esmectita que, como en las otras muestras, presentan una morfología en láminas alabeadas con bordes rizados terminados en punta (Figura 4.16 a) que, a veces, forma agregados laminares esféricos. El análisis con EDAX indica que presenta un contenido en Fe y Mg menor que la esmectita de las muestras anteriores, pertenecientes a la formación *mass flow*, lo que está de acuerdo con los análisis mediante TEM. En esta muestra no se ha observado el probable interestratificado clorita/esmectita con la morfología y composición química descrita en otras muestras. Este hecho concuerda con los resultados de DRX, que

indican que las muestras de las tobas blancas no contienen el citado interestratificado clorita/esmectita. Otro filosilicato que se ha detectado en esta muestra, pero en menor proporción, es la biotita, que se considera heredada de la roca original.

En esta muestra hay que resaltar la presencia de un mineral constituido por nanoesferas de 70 a 100 nm de diámetro, identificado mediante el MEB *field emission* y a 35.000 aumentos (Figuras 4.16 a y b) y cuya composición química, realizada por EDAX, indica que está compuesto mayoritariamente por sílice, por lo que podría corresponder a ópalo-CT. La presencia de esferas de ópalo CT en bentonitas ha sido citada por varios autores, Christidis et al. (1995) consideran que son productos diagenéticos formados por precipitación, tras la disolución del vidrio volcánico. Estas esferas se encuentran asociadas a esmectita, como se puede observar en la imagen de la Figura 4.16 a.

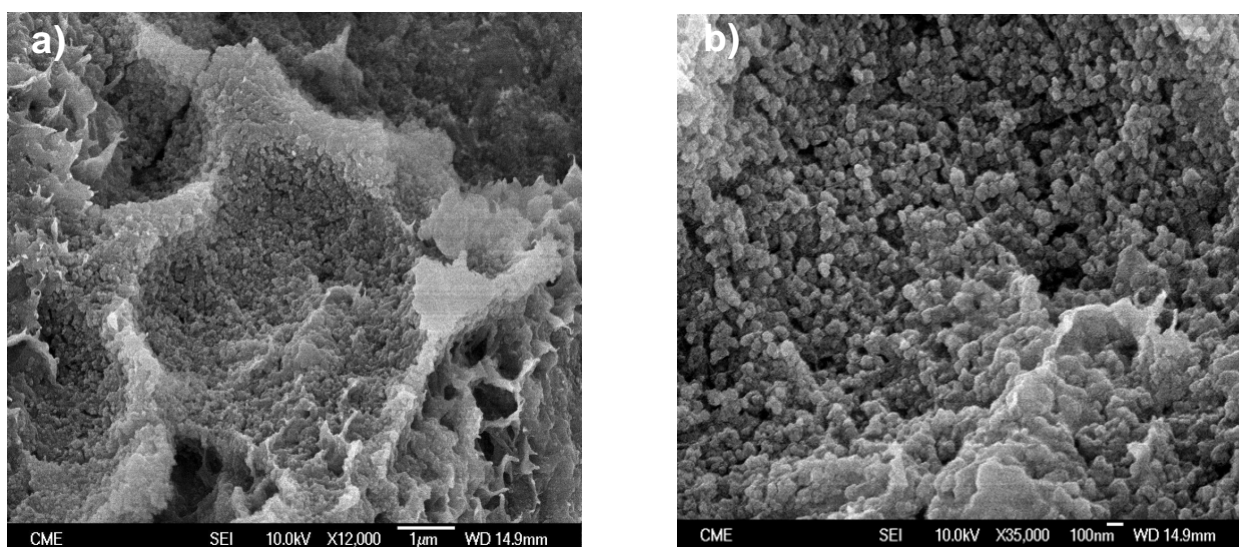


Figura 4.16. Imágenes de MEB en las que se observa: a) ópalo asociado a esmectita, la cual presenta una morfología en láminas alabeadas con bordes terminados en punta y b) detalle del ópalo-CT formando nanoesferas de 30-100 nm de diámetro

En relación con los feldespatos, se han identificado grandes cristales heredados de plagioclasa, con hábitos subidiomorfos a alotriomorfos, que suelen estar corroídos (Figura 4.17). La calcita es frecuente en esta muestra. Se presenta como agregados de cristales subidiomorfos romboédricos, que pueden estar parcialmente corroídos y rellenando huecos (Figura 4.17).

Entre las zeolitas se han observado pequeños cristales tabulares aislados de hábito *coffin type* que, por su morfología y la composición química semicuantitativa obtenida por EDAX, se han considerado como probable clinoptilolita (Figura 4.17). Se encuentra sobre la plagioclasa y asociada a la calcita.

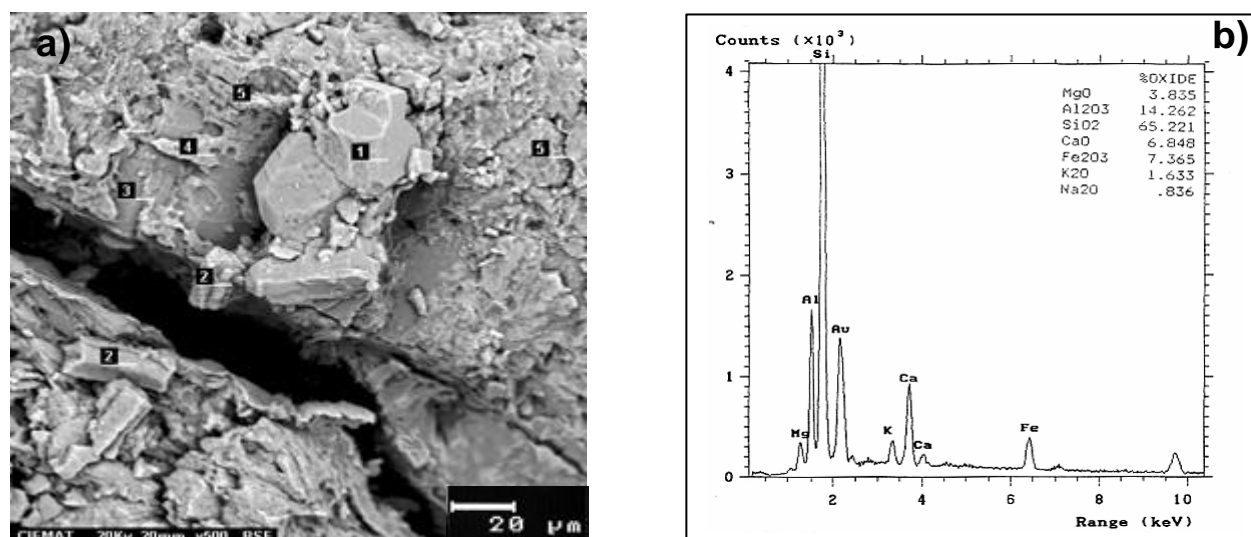


Figura 4. 17. Imagen de MEB mostrando: a) el aspecto general de la muestra S2-M10 donde se observa una plagioclasa parcialmente disuelta (3) y sobre ella un agregado de cristales de calcita subidiomorfos parcialmente corroídos (1) y cristales de probable clinoptilolita (2); b) espectro de EDAX de la clinoptilolita (punto 2).

Al igual que en las otras muestras, se han detectado apatito e ilmenita como minerales accesorios. El apatito presenta un hábito prismático idiomorfo, de tamaño menor de 50 μm y se encuentra asociado a la ilmenita, biotita y los feldespatos. La ilmenita presenta un hábito subidiomorfo a alotriomorfo.

#### 4.3.3. Sondeo 3

##### Muestra S3-M2 (2.0 m)

Esta muestra está situada a techo del sondeo 3 y corresponde a la formación *mass flow*. Los principales minerales que se han encontrado en esta muestra son: filosilicatos, feldespatos, ilmenita y hornblenda.

Entre los filosilicatos, destaca la esmectita que, como en las demás muestras, presenta la morfología antes mencionada, en láminas alabeadas con bordes rizados con morfología cornflake, que a veces forman agregados esféricos y un contenido alto en Fe y Mg, según análisis por EDAX (Figura 4.18d).



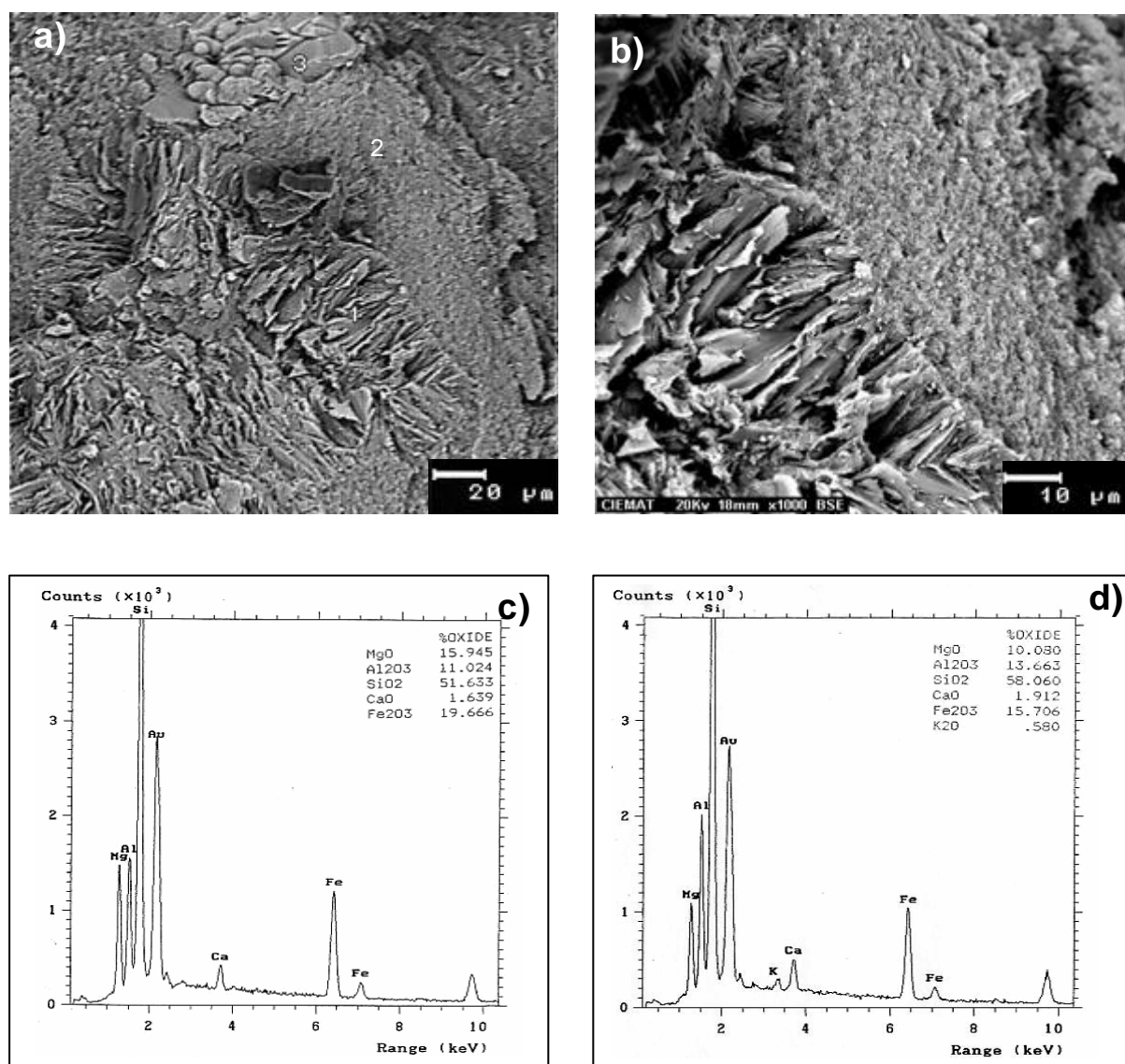


Figura 4.18. Imagen de MEB mostrando: a) el aspecto general de la muestra S3-M2, en el que se observa la relación de la esmectita (2) con el mineral laminar, probable interestratificado clorita/esmectita (1). En la parte superior de la imagen se aprecia un agregado de cristales de feldespato-K rellenando un poro y asociado con la esmectita (3); b) detalle de la imagen anterior donde se aprecia la transición de la esmectita al mineral laminar; c) espectro de análisis por EDAX del probable interestratificado clorita/esmectita (punto 1); d) espectro del análisis de la esmectita rica en Fe y Mg (punto 2)

Además, se ha detectado un mineral con una morfología en láminas de hasta 20  $\mu\text{m}$ , orientadas cara-cara y un contenido en Fe y Mg más alto, características indicativas del probable interestratificado clorita/esmectita, citado en otras muestras de la formación *mass flow*. Este mineral posiblemente proceda de la alteración de la esmectita rica en Fe y Mg, tal y como parece deducirse de las Figuras 4.18 a, b, c y d. También se ha identificado biotita en contenidos minoritarios y asociada a ilmenita y hornblenda.

Entre los feldespatos, se han identificado plagioclasa y feldespato-K subidiomorfo, que forma agregados de pequeños cristales ( $<30\mu\text{m}$ ) relleno de poros y asociado a esmectita (ver Figura 4.18 a).

En relación a los minerales accesorios, se han identificado ilmenita y hornblenda.

### Muestra S3-M5 (6.5 m)

Esta muestra pertenece al sondeo 3 y se ha cogido en el tramo de la formación *mass flow*, situado a techo de la de la formación tobas blancas. En ella se han identificado los siguientes minerales: filosilicatos, feldespatos, hornblenda, piroxeno e ilmenita.

En relación a los filosilicatos, esta muestra presenta esmectita con la misma morfología que se encuentran en las otras muestras. Además, se ha identificado el mineral de la arcilla con alto contenido en Fe y Mg que presentan las demás muestras de la formación *mass flow* estudiadas, tal y como puede verse en la Figura 4.19.

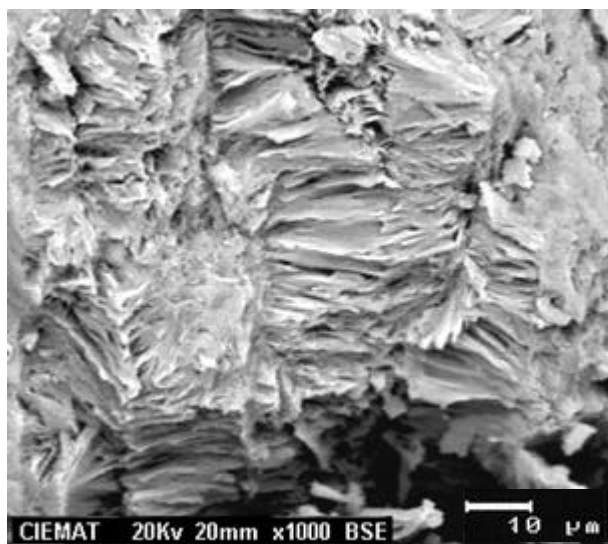


Figura 4.19. Imagen de MEB mostrando el mineral con láminas de gran tamaño orientadas cara-cara y con alto contenido en Fe y Mg.

Entre los feldespatos, se han identificado pequeños cristales subidiomorfos de feldespato-K y plagioclasa. Como en las otras muestras, la plagioclasa se muestra corroída y parcialmente alterada a minerales de la arcilla.

Como minerales accesorios se han identificado pequeños cristales de ilmenita idiomorfa, hornblendas y piroxenos con hábito subidiomorfo.

### Muestra S3-M10 (14.6 m)

Esta muestra está situada hacia la mitad del sondeo 3 y se encuentra en el tramo correspondiente a la formación tobas blancas. Presenta un alto grado de alteración a bentonita. La asociación mineralógica que se ha identificado en esta muestra está compuesta por esmectita, zeolita, feldespato, calcita, hornblenda, apatito e ilmenita.

Al igual que en las otras muestras, la esmectita presenta morfología en láminas alabeadas con bordes muy rizados terminados en punta, como se puede apreciar en la imagen de la Figura 4.20 a, tomada a 20.000 aumentos con el MEB *field emission*, que dan lugar a textura tipo *cornflake* y, en algunas ocasiones, forma agregados esféricos. Esta muestra no presenta el mineral laminar con alto contenido en Fe y Mg, que es frecuente en las muestras de la formación *mass flow*.

En esta muestra también se ha identificado mordenita con hábito fibroso, en ocasiones fibroso radial, con fibras finas, de tamaño  $<1\mu\text{m}$  de ancho, relleno de cavidades y asociada con la esmectita (Figura 4.20 b).

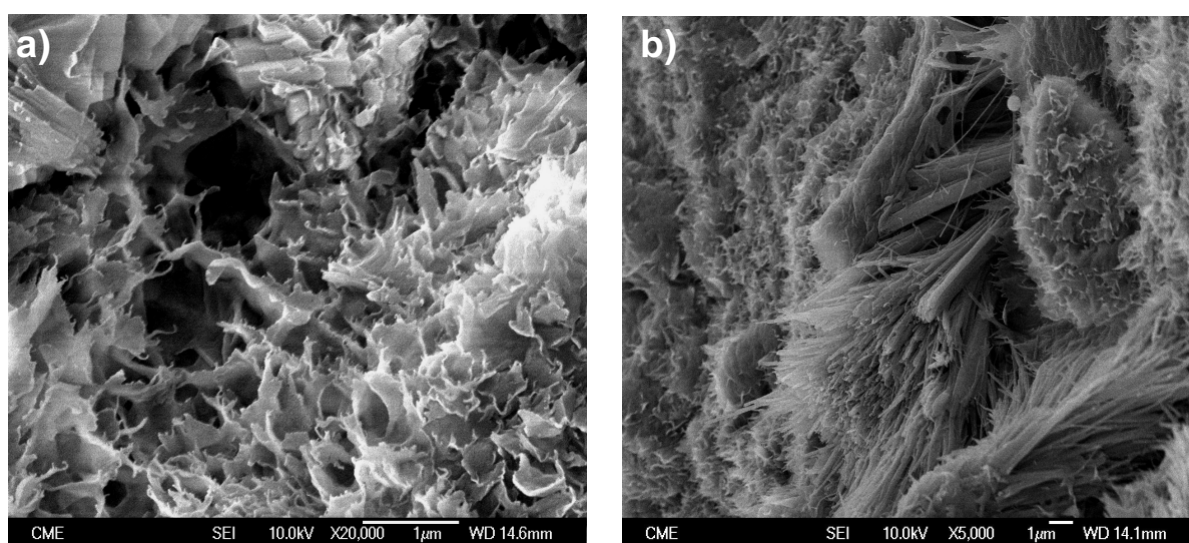


Figura 4.20. Imágenes de MEB en las que se observa: a) el detalle de la morfología de la esmectita y b) la mordenita y esmectita estrechamente relacionadas y presentando la primera una morfología fibrosa radial.

Otros minerales identificados en esta muestra que son comunes en todos los sondeos son: plagioclasa, feldespato-K, calcita, hornblenda, apatito e ilmenita.

### **Muestra S3-M11 (17.4 m)**

Esta muestra procede de la zona intermedia del sondeo 3, en la zona de transición entre la formación mass flow y la de las tobas blancas. En esta muestra se han identificado los siguientes minerales: esmectita, zeolita, feldespatos, biotita e ilmenita.

La esmectita es similar a la encontrada en las demás muestras. Sin embargo, en esta muestra no se ha observado el mineral laminar con alto contenido en Fe y Mg, que siempre aparece en las muestras correspondientes a la formación *mass flow*.

Se han identificado dos tipos de zeolitas, por un lado, mordenita, que muestra un hábito en fibras finas (<1µm de ancho) y que se encuentra mezclada y en estrecha asociación con la esmectita, como se puede observar en la imagen de la Figura 4.21; y, por otro, clinoptilolita, que se presenta en cristales tabulares aislados y que se ha identificado por su morfología y el análisis químico mediante EDAX (ver Figura 4.21).

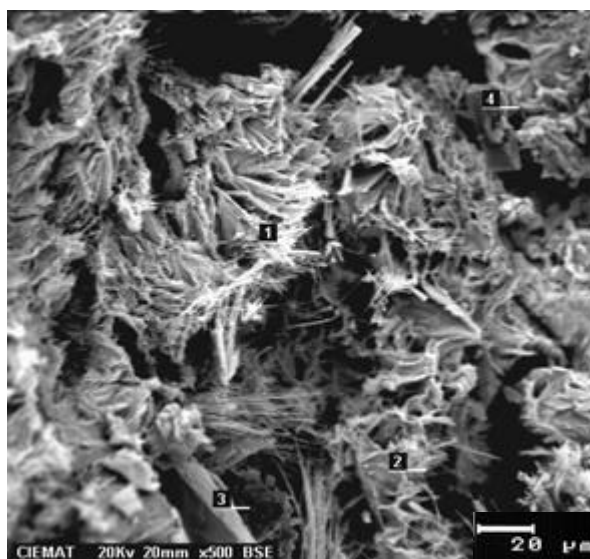


Figura 4.21. Imagen de MEB en la que se observa el aspecto general de la muestra S3-M11, compuesta por una asociación de mordenita (1); esmectita (2); ilmenita (3) y clinoptilolita (4)

En relación con los feldespatos, se han observado generalmente cristales de plagioclasa, con hábitos subidiomorfos a alotriomorfos, que frecuentemente están corroídos y parcialmente alterados a minerales de la arcilla tipo esmectita (Figura 4.22).

Otros minerales identificados en esta muestra son la biotita e ilmenita como cristales idiomorfos.

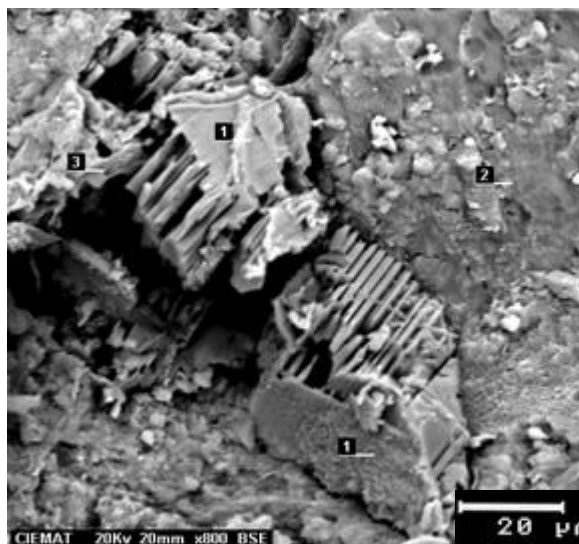


Figura 4.22. Imagen de MEB en la que se observa una plagioclasa corroída (1); minerales de la arcilla (2) y feldespato-K (3)

#### 4.3.4. Sondeo 4

##### Muestra S4-M4 (7.7 m)

Esta muestra se ha recogido de la zona central del sondeo 4 y corresponde a la formación litológica tobas blancas. Los minerales identificados en la muestra son: esmectita, feldespatos, hornblenda, apatito e ilmenita.

Las características de la esmectita en esta muestra son similares a las de las otras muestras estudiadas de la formación tobas blancas, ya que presenta una morfología en láminas alabeadas y elongadas, con bordes rizados y con textura tipo *cornflake* formando agregados laminares esféricos, como se puede apreciar en la Figuras 4.23 a y b.

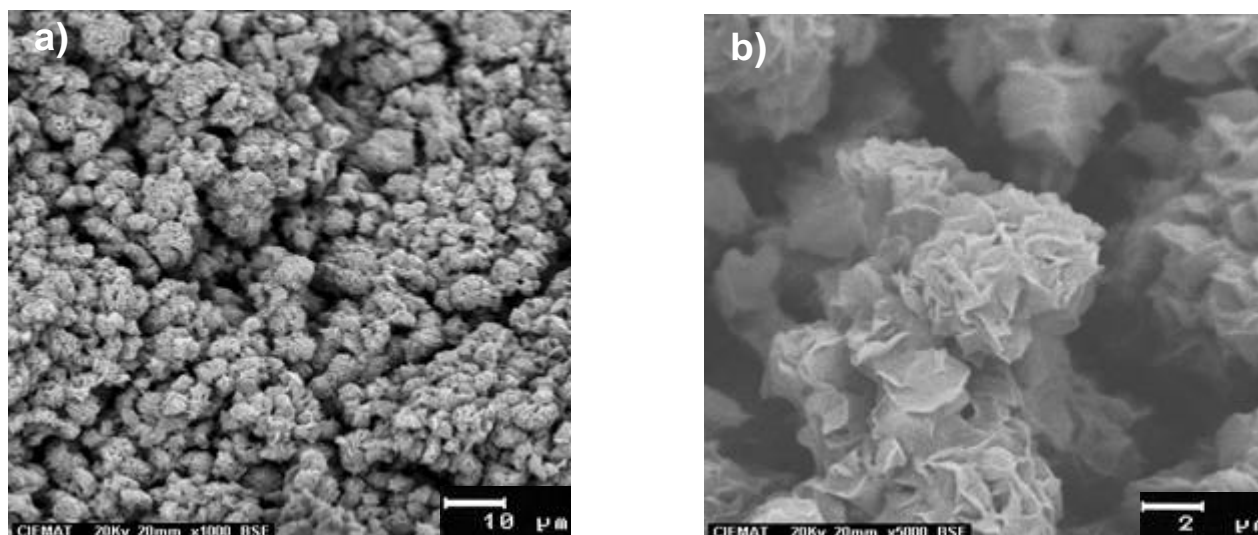


Figura 4.23. Imágenes de MEB en las que se observa: a) un conjunto de agregados esféricos de esmectita y b) detalle de los agregados en los que se aprecia la morfología cornflake de la esmectita

Los feldespatos identificados han sido plagioclasas y feldespato-K. Las plagioclasas se presentan como cristales subidiomorfos corroídos y parcialmente alterados, como ocurre en las demás muestras estudiadas. El feldespato-K se muestra como pequeños cristales (20 a 30µm de longitud) asociados a la plagioclasa (ver Figura 4.24). Como minerales accesorios se han identificado hornblenda, apatito e ilmenita.

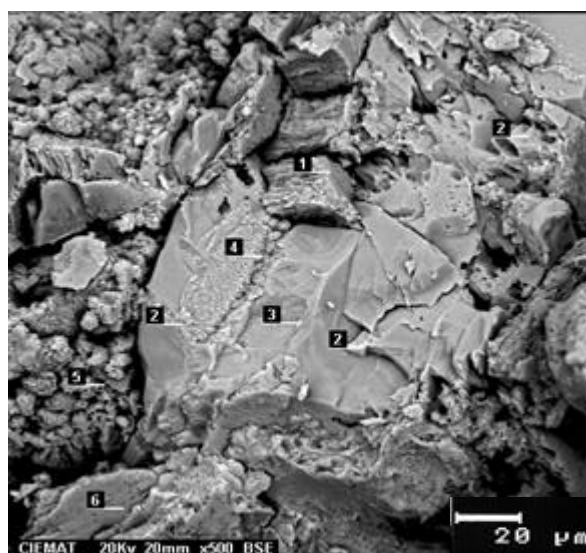


Figura 4.24. Imagen de MEB del aspecto general de la muestra S4-M4, en la que se observa un cristal de plagioclasa (2) disuelto y parcialmente alterado; cristales de feldespato-K (3 y 4) y agregados esféricos de esmectita (5)

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

El estudio mediante DRX pone de manifiesto que la asociación mineralógica general de todas las muestras estudiadas, incluidas las de la formación *mass flow*, la de las tobas blancas y la de las brechas andesíticas, está constituida por filosilicatos, feldespatos, cuarzo, calcita, anfíboles, zeolitas y cristobalita. De estos minerales, los feldespatos, el cuarzo y los anfíboles son minerales heredados de la roca original. El más abundante, generalmente, es el feldespato, que puede estar en una proporción de hasta el 24%, seguido del cuarzo y de los anfíboles.

Mediante el MEB se ha identificado tanto plagioclasa como feldespato-K. La plagioclasa se presenta generalmente en cristales con hábitos subidiomorfos a alotriomorfos, frecuentemente corroídos y parcialmente alterados a minerales de la arcilla, tipo esmectita. El feldespato-K suele presentar hábitos idiomorfos a subidiomorfos y, en ocasiones, forma cristales de 10 a 20  $\mu\text{m}$  asociados a esmectita y a plagioclasa. Se presentan rellenando poros, principalmente en las muestras procedentes de la formación tobas blancas. Sus características indican que podría tener un origen autigénico, tal como ocurre en otros yacimientos de bentonita del mundo (Christidis et al., 1995). Otros minerales heredados, pero que se encuentran como accesorios y que se han identificado por MEB, son el apatito y la ilmenita. El apatito presenta un hábito prismático idiomorfo a subidiomorfo y está asociado a feldespatos y biotita. Esta asociación ya ha sido descrita por Pérez del Villar et al. (2003; 2005). La ilmenita presenta un hábito subidiomorfo y ha sido también citado por Benito García et al. (1998) y por Pérez del Villar et al. (2003; 2005) en este yacimiento.

Los filosilicatos, las zeolitas, la cristobalita y la calcita son minerales neoformados. Aunque puede haber algunos filosilicatos, como las micas, que son heredados. Las zeolitas y la cristobalita son minerales característicos de este yacimiento (Delgado, 1993; Linares et al., 1993). Mediante MEB se han identificado dos tipos de zeolitas: a) mordenita, con hábito fibroso y asociada a la esmectita y b) clinoptilolita, que se presenta como pequeños cristales tabulares en muestras correspondientes a la formación tobas blancas. Estas dos zeolitas normalmente se encuentran asociadas

en muchos yacimientos, como producto de alteración de rocas volcánicas, tal y como ponen de manifiesto Kacmaz and Köktürk (2006) en un estudio de tobas miocenas del área de Alacati (Turquía).

La mordenita de Morrón de Mateo ha sido objeto de distintos trabajos (Martín Vivaldi y López Aguayo, 1975; Delgado, 1993; Benito et al., 1998) enfocados al estudio de la mineralogía, geoquímica, génesis y usos de este material. Las zeolitas, junto con los filosilicatos, son producto de alteración del material tobáceo, principalmente del vidrio volcánico, producida por la acción de las soluciones circundantes. Mientras que la calcita se ha producido principalmente por precipitación en un ambiente meteórico (carbonatos edáficos), tal como indican los valores isotópicos ( $^{18}\text{dO}$ ,  $^{13}\text{dC}$ ) medidos por Delgado (1993), quien sugiere que este mineral precipitó en el proceso de emersión que se produjo tras la alteración de los materiales piroclásticos, aunque no se descarta la presencia de calcita como producto de la alteración hidrotermal. Mediante MEB se ha detectado calcita de forma frecuente en las muestras, su hábito idiomorfo rómbico y, fundamentalmente, su disposición en agregados sugiere que es un mineral neoformado, como indica Delgado (1993).

No está clara la secuencia de precipitación de los minerales neoformados. Según Linares et al. (1993) primero se formaron las zeolitas, debido a la alteración de los materiales piroclásticos al depositarse en un ambiente marino somero cerrado. Posteriormente se produjo la acción de soluciones hidrotermales sobre estos materiales volcánicos, cuya alteración dio lugar a esmectita y cristobalita.

Por otro lado, según Benito et al. (1998), primero se produjo la alteración hidrotermal que dio lugar a la disolución del vidrio y la cristalización de cristobalita y esmectita. Esta reacción liberó la mayoría de los cationes alcalinos y produjo un aumento del pH de la solución que favoreció la formación de las zeolitas.

El estudio de DRX de la fracción  $< 2\mu\text{m}$  indica que, excepto en las muestras del sondeo 1, la esmectita es el componente principal. Además, existen contenidos menores de interestratificado clorita/esmectita y de illita.



El análisis químico mediante TEM y EDAX de las esmectitas pone de manifiesto las diferencias existentes entre las procedentes de la formación *mass flow* y las que proceden de las tobas blancas. Así, las esmectitas de la formación *mass flow* presentan una composición más heterogénea, tienen un contenido mayor en Fe y Mg y un porcentaje en Si y Al menor que las esmectitas de las tobas blancas. Si se comparan estos análisis con los obtenidos por Caballero et al. (1985b) en una muestra de esta formación, procedente de la cantera sur, se observa que los contenidos en Fe y Mg son similares. Sin embargo, los valores del Si (57%) y Al (10%) son menores a los obtenidos en este estudio. Estas variaciones pueden ser debidas a la distinta técnica de análisis empleada.

Las esmectitas de la formación tobas blancas han sido objeto de distintos estudios (Caballero et al, 1985b; Linares et al, 1993; Delgado, 1993; Pérez del Villar et al., 2003, 2005). Al comparar los resultados, se observa que los contenidos en Si, Al y Mg obtenidos en el presente trabajo son más altos que los obtenidos por Delgado (1993) mientras que el contenido en Fe es menor. Por lo tanto, estas esmectitas tendrán un contenido en Mg octaédrico ligeramente mayor y un contenido en Fe octaédrico menor, que los obtenidos por Delgado (1993).

La composición química de las esmectitas de este estudio es más homogénea que la aportada por Pérez del Villar et al. (2003, 2005). Así mismo, el contenido en Si de estas esmectitas es más alto, el de Al es similar, mientras que los porcentajes de Fe (5%) y Mg (7%) son menores que los calculado por estos autores. Por otro lado, hay que destacar que el valor medio de carga total obtenido (0.53) es más bajo que en las esmectitas estudiadas en los trabajos citados anteriormente, que varía entre 0.82 y 0.91.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se representa el contenido en  $\text{Fe}^{3+}$  y Mg frente al Al octaédrico, respectivamente, de todas las muestras estudiadas. Se observa que la sustitución del  $\text{Fe}^{3+}$  por Al en la capa octaédrica varía ampliamente y muestra una buena relación negativa entre ellos. Esta relación negativa tan definida ha sido puesta de manifiesto por Christidis y Dunhan (1993) en esmectitas de la isla de Milos (Grecia) procedentes de la alteración de rocas volcánicas intermedias. Al representar la relación del Mg frente al Al octaédrico también se observa una

correlación negativa, aunque hay una mayor dispersión de valores. Este hecho se pone de manifiesto al ajustar los valores a una recta de regresión. En ella se observa una relación  $R^2 = 0.784$  para el Mg/Al frente a una mayor asociación entre el Fe y el Al ( $R^2 = 0.907$ ). Unas tendencias similares se han observado en las esmectitas estudiadas por Christidis y Dunhan (1993) y por Christidis (2006). Según estos autores estas tendencias indican que la sustitución del  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y, en menor grado, del Mg por  $\text{Al}^{\text{VI}}$  son los principales factores que controlan la variación en la composición de las esmectitas estudiadas.

Además, hay que destacar la separación de dos poblaciones de valores, las cuales se corresponden con los dos grupos de esmectitas estudiadas. Por un lado, las esmectitas de las tobas blancas, que presentan mayor contenido en  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y, por otro, las de la formación mass flow, que son más férricas y magnésicas. A excepción de algunos análisis de partículas de la muestra S1-M6 que, aunque pertenece a la formación mass flow, caen en el campo de las tobas blancas. Esto puede ser debido a que al ser un depósito epiclástico contiene fragmentos de material tobáceo similar al de las tobas blancas.

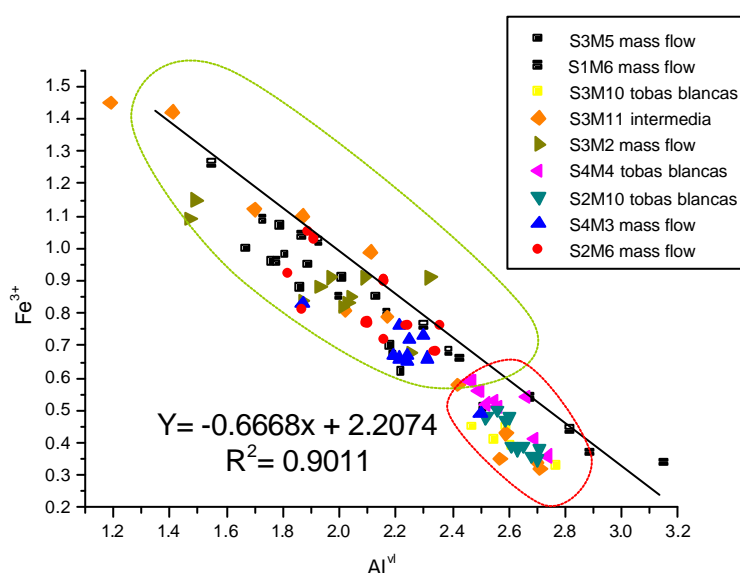


Figura 5.1. Relación entre el Fe y Al octaédricos en todas las muestras, mostrando la recta de regresión y el coeficiente de correlación. El círculo rojo engloba mayoritariamente a las muestras de las tobas blancas y el verde a las de la formación *mass flow*.

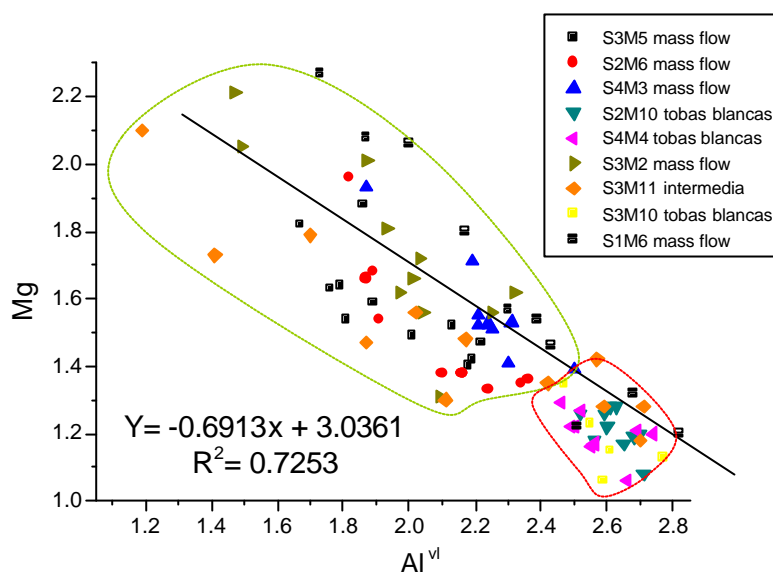


Figura 5.2. Relación entre el Mg y Al octaédricos en todas las muestra, incluyendo la recta de regresión y el coeficiente de correlación. El círculo rojo engloba mayoritariamente a las muestras de las tobas blancas y el verde a las de la formación *mass flow*.

El contenido de los cationes octaédricos en la fórmula estructural de las esmectitas se ha representado en un diagrama triangular de Fe, Mg y Al (Güven, 1988). Este diagrama es usado para clasificar las esmectitas dioctaédricas, entre beidellitas, montmorillonitas y sus correspondientes tipos (Figura 5.3). En esta figura se observa, como en los diagramas anteriores, la separación de dos poblaciones correspondientes a las dos formaciones litológicas. Además, se observa que cada una de las poblaciones no se proyecta en un único campo de esmectita asignado en el diagrama, lo que implica la existencia de diferentes tipos de esmectita en cada población. Así, las esmectitas de la formación *mass flow* se sitúan en un área que comprende varios tipos de esmectitas como son: tipo wyoming, cheto e intermedias entre éstas y la montmorillonita rica en Fe, todas ellas montmorillonitas. Las esmectitas de la formación tobas blancas se proyectan mayoritariamente dentro del campo de la montmorillonita tipo tantalia, de la de tipo wyoming y en el área intermedia entre ambas. La muestra S3M11, que es una muestra intermedia, pues se ha recogido en el tránsito entre las dos formaciones litológicas, confirma su procedencia, ya que los análisis se sitúan entre las dos poblaciones diferenciadas.

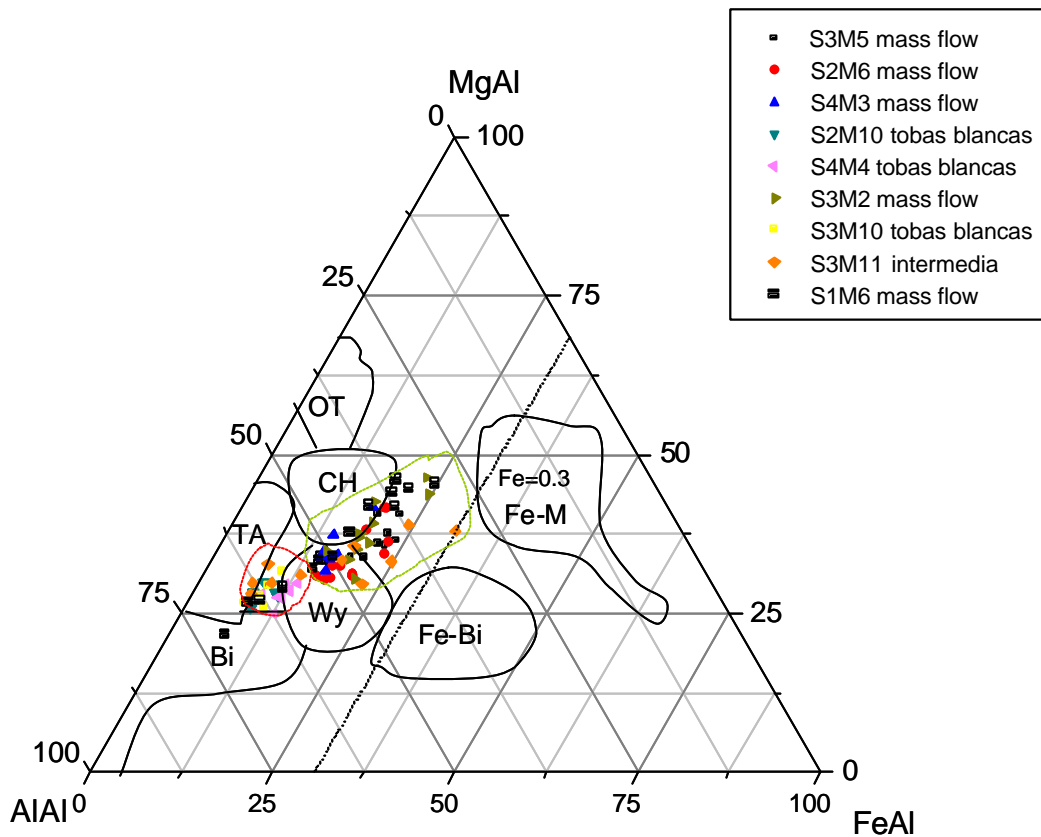


Figura 5.3. Diagrama triangular propuesto por Güven (1988) para las esmectitas. Bi: beidellita; TA: montmorillonita Tantalita; CH: montmorillonita Chambers; OT: montmorillonita Otay; Wy: montmorillonita Wyoming; Fe-Bi: beidellita rica en Fe; Fe-M: montmorillonita rica en Fe. La línea discontinua a  $Fe=0,3$  separa las esmectitas ricas en Fe. El círculo rojo engloba a las muestras de las tobas blancas y el verde a las de la formación *mass flow*.

Al igual que en los diagramas anteriores hay algunas partículas de la muestra S1-M6 cuyos análisis se sitúan dentro del campo de las tobas blancas, concretamente en el área intermedia entre la montmorillonita tipo tantalita y wyoming.

La proyección en el diagrama de estos análisis se ha comparado con los propuestos en Pérez del Villar et al. (2003, 2005), en el que se estudiaron las diferencias entre las esmectitas de las zonas próximas al domo y las esmectitas lejanas, no afectadas por dicha intrusión. Al compararlas se aprecia que las esmectitas de las muestras de las tobas blancas coinciden en el dominio que ocupan las esmectitas lejanas al domo, mientras que las de la formación *mass flow* son más coincidentes con las tomadas próximas al domo.

Por otro lado, se han representado los análisis químicos de las esmectitas en el diagrama triangular propuesto por Velde (1985) (Figura 5.4). Este gráfico se realiza para conocer el tipo de filosilicatos según su carga laminar, además de para discriminar el carácter dioctaédrico o trioctaédrico de estos minerales.

En la figura se observa, igualmente, la diferenciación de las dos poblaciones correspondientes a los dos grupos de esmectita y un mayor agrupamiento en los análisis de las esmectitas correspondientes a las tobas blancas, lo que indica una mayor homogeneidad en la composición de las muestras de esta formación, como se ha dicho anteriormente. Estas esmectitas desarrollan una variación a lo largo de la dirección  $2R^3$ - $MR^3$ , teniendo un componente  $3R^2$  (cationes trioctaédricos) estable. Es decir, lo que varía en estas muestras es el número de cationes dioctaédricos y la carga de la lámina y no su carácter di o trioctaédrico.

Las esmectitas de la formación *mass flow* siguen la misma tendencia que las de las tobas blancas, aunque presentan una mayor dispersión de valores. Desarrollan una variación principal a lo largo de la dirección  $2R^3$ - $MR^3$ , lo que indica una variación de la carga laminar total, y una variación menor a lo largo del eje  $2R^3$  -  $3R^2$ , con un valor más alto del componente  $3R^2$  que las de las tobas blancas. Es decir, tienen mayor carácter trioctaédrico. El mayor carácter trioctaédrico de las esmectitas de la formación *mass flow* se corrobora en los difractogramas de DRX de la muestra en polvo, pues la reflexión (060) presenta un espaciado a  $1.52\text{\AA}$  junto con el de  $1.50\text{\AA}$  propio de esmectitas trioctaédricas. Además, la suma de cationes octaédricos es mayor en las muestras de *mass flow* que en la de las tobas blancas, alcanzando valores de hasta 5.27

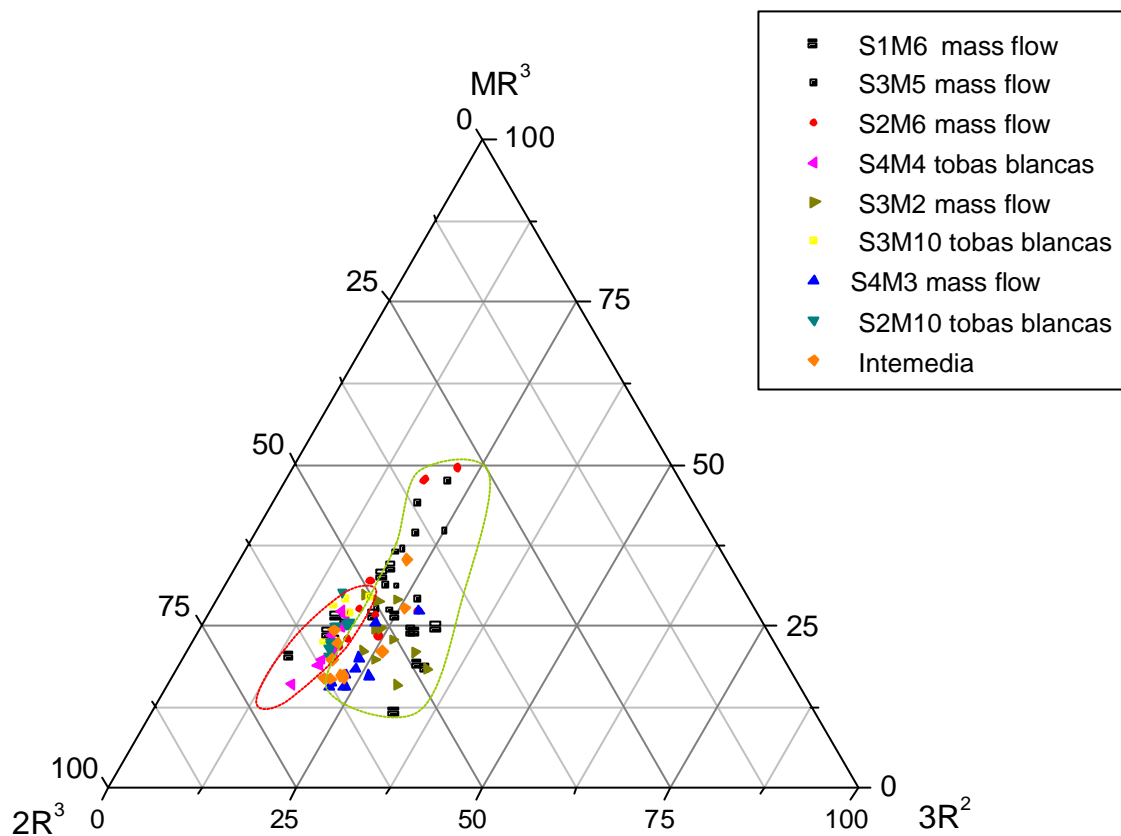


Figura 5.4. Representación de los análisis químicos de partículas arcillosas en el diagrama de Velde (1985).  $MR^3 = Na + K + 2Ca$ ;  $2R^3 = [(Al + Fe^{3+}) - MR^3]/2$ ;  $3R^2 = (Mg + Fe^{2+})/3$ . El círculo rojo engloba a las muestras de las tobas blancas y el verde a las de la formación *mass flow*.

Las fórmulas de las partículas de esmectita se han proyectado sobre el diagrama ternario pirofilita, celadonita, moscovita, propuesto por Newman y Brown (1987) (Figura 5.5). Este diagrama se utiliza para clasificar los minerales de la arcilla en función de su carga interlamina, que a su vez es el resultado de las sustituciones del Al por Fe y Mg en la capa octaédrica (vértice de la celadonita) y del Si por Al en la capa tetraédrica (vértice de la moscovita).

Este diagrama muestra que todos los análisis se proyectan en el campo de las esmectitas, pero se diferencian bien dos grupos, uno en el lado del triángulo pirofilita-celadonita, con un predominio de la carga octaédrica y carga laminar entre 0.3 y 0.7, que corresponde a las esmectitas de la formación tobas blancas, y otro que presenta una mayor variabilidad, puesto que algunas partículas están próximas

al lado pirofilita-moscovita del triángulo, con predominio de la carga tetraédrica, y otras se sitúan en el medio del triángulo, con una carga intermedia entre tetraédrica y octaédrica. Todas ellas pertenecen a la formación *mass flow* y tienen una carga laminar que varía entre 0.3 y 0.9, aunque algunas partículas presentan una carga mayor que 1.0. Posiblemente estos análisis sean del interestratificado clorita/esmectita que aparece en esta formación.

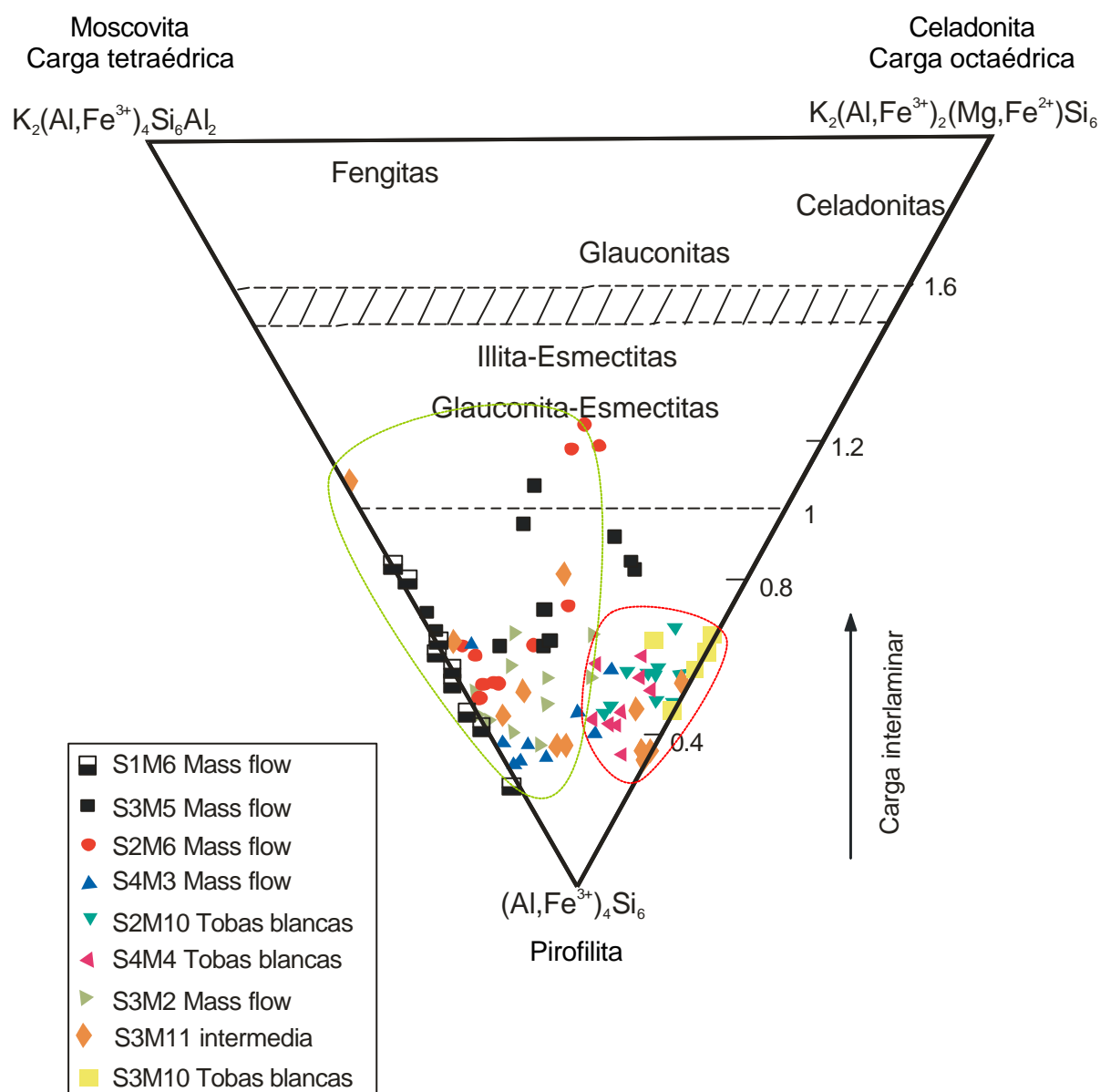


Figura 5.5. Proyección de las fórmulas cristaloquímicas sobre el diagrama de Newman y Brown (1987). El círculo rojo engloba a las muestras de las tobas blancas y el verde a las de la formación *mass flow*

Si se compara la proyección de los análisis con la realizada por Pérez del Villar et al. (2003, 2005), se aprecia que las esmectitas de la formación tobas blancas, al igual que en el gráfico de la Figura 5.3, coinciden en el campo de las esmectitas correspondientes a las muestras lejanas al domo dacítico, que se agrupan en un dominio próximo al lado pirofilita-celadonita del triángulo, mientras que las de la formación *mass flow* coinciden con las esmectitas procedentes de las muestras cercanas al domo.

Las diferencias en la composición química entre las esmectitas de las tobas blancas analizadas en este trabajo con las estudiadas por Pérez del Villar et al. (2003, 2005) y con las de los trabajos anteriores (Caballero et al., 1985; Linares et al., 1993; Delgado, 1993), probablemente es debido a que las soluciones hidrotermales alteradoras afectaron de distinta manera a los materiales tobáceos. Este hecho se produce, por un lado, por la geometría de la cuenca de los Escullos, ya que el espesor aumenta hacia el sur y las soluciones hidrotermales tuvieron una mayor expansión hacia esta vertiente, que hacia la norte, que es de donde proceden las muestras de este estudio. Además, las muestras estudiadas anteriormente están recogidas en las canteras sur y oeste de las proximidades del domo, por lo que podrían haber sido afectadas por soluciones hidrotermales procedentes de la intrusión del domo térmico, que aportaron Fe y Mg para transformar las esmectitas. Mientras que las muestras de este estudio se encuentran más alejadas de este y, por lo tanto, menos afectadas por este.

Por otro lado, en relación a los distintos gráficos representados, se puede decir que reflejan, por un lado, la clara separación en dos grupos de esmectitas correspondientes a las dos formaciones litológicas estudiadas y, por otro, la alta variabilidad de los valores en las esmectitas de la formación *mass flow*, frente a la mayor homogeneidad de las esmectitas de las tobas blancas. Esto confirma la génesis del *mass flow*, puesto que son rocas epiclásticas que han sufrido un transporte y que engloban materiales de distinta composición. Mientras que las tobas blancas proceden de materiales piroclásticos de caída, que presentan una composición más homogénea.



Mediante MEB se ha observado que la esmectita presenta una morfología en láminas alabeadas y elongadas, con bordes terminados en punta, con contactos cara-borde, tipo cornflake y que, en ocasiones, forma agregados esféricos. Esta morfología es muy similar en las dos formaciones litológicas estudiadas, aunque las esmectitas de las tobas blancas tienden a presentar los bordes terminados en puntas más agudas. El análisis químico mediante EDAX indica que las esmectitas de la formación *mass flow* tienen un contenido de Fe y Mg más alto que las de la formación tobas blancas. Lo que está de acuerdo con el análisis químico mediante TEM + EDAX.

También mediante MEB se ha observado la esmectita formándose a partir del vidrio volcánico, que se considera la principal fuente de esta arcilla. En algunos casos también se ha visto que se forma a expensas de la plagioclasa, mineral que frecuentemente se encuentra en proceso de disolución.

Por otro lado, es importante resaltar la presencia, mediante DRX, de un mineral interestratificado ordenado (R1) clorita/esmectita al 50% (corrensita) en la fracción <2µm de todas las muestras del sondeo 1, que pertenecen a la formación litológica *mass flow*. Este mineral se encuentra asociado a la esmectita y en distintas proporciones, siendo la corrensita siempre el mineral predominante.

Sin embargo, en las muestras de la formación *mass flow* de los sondeos 2, 3, 4 y 5 solamente se han identificado trazas de un mineral interestratificado desordenado clorita/esmectita sin identificar. Este mineral podría tratarse de corrensita o de un producto intermedio de la transformación de la saponita a corrensita y/o clorita (Robinson et al. 1993).

El análisis por MEB indica que en todas las muestras estudiadas de la formación *mass flow*, incluidas las procedentes de los sondeos 2, 3 y 4, está presente un mineral con láminas de 15 a 20µm de longitud, con forma de escamas orientadas cara-cara y un contenido alto en Fe y Mg, según el análisis por EDAX, que podría tratarse de corrensita. Mientras que en las muestras de la formación tobas blancas no está presente. Las observaciones mediante el MEB indican que probablemente proceden de la transformación de la esmectita.

La presencia de corrensite ha sido puesta de manifiesto en ambientes diagenéticos (Hoffman and Hower, 1979; Chang et al., 1986) en sistemas geotermales activos y fósiles (Inoue, 1987; Liou et al., 1985) en ofiolitas (Evarts and Schiffman, 1983) y en la corteza oceánica (Alt et al., 1986). Este mineral normalmente ocurre como un producto intermedio durante la transformación de esmectita (tipo saponita) a clorita con el aumento de la temperatura. Esta reacción es común en diagénesis y campos geotermales activos (Inoue et al., 1984; Inoue 1985). Una de las teorías de esta transformación sería a través de una secuencia continua de fases interestratificadas clorita/esmectita con aumento de la proporción de láminas de clorita a medida que la alteración progresa alcanzándose la clorita como una fase estable (Liou et al., 1985; Robinson et al., 1993). Una segunda vía de formación sería la de considerar una transformación discontinua con pasos de esmectita a corrensite y de corrensite a clorita, sin ninguna secuencia intermedia de interestratificación (Schmidt and Robinson, 1997)

Además, también se puede producir la reacción de clorita a esmectita, que como término intermedio daría corrensite, esta transformación se ha observado en procesos de meteorización de rocas básicas o ultrabásicas (Proust, 1983). Este proceso no parece que haya sido el causante del origen de la corrensite en las muestras de este estudio.

Inoue y Utada (1991) estudiaron la corrensite en rocas miocenas volcanoclásticas de Kamikita (Japón). En ellas la corrensite se formó a una temperatura entre 100 y 200° C, por el efecto de un episodio de metamorfismo térmico intensivo relacionado con la intrusión de una cuarzo-diorita hornbléndica. La corrensite se formó en un proceso intermedio de transformación de saponita a clorita con el incremento de la temperatura. Este proceso podría ser similar al que se produjo en las muestras estudiadas de la formación *mass flow*, ya que proceden de una situación geológica similar. Es decir, son rocas volcánicas alteradas que han sufrido la intrusión de un domo. En estas muestras, probablemente, primero se formó la esmectita en el proceso de bentonización. Posteriormente, se produjo la intrusión del domo dacítico, que dio lugar a un proceso de alteración propilítica por la acción de fluidos hidrotermales, ricos en Fe y Mg, que transformó la esmectita de la formación *mass flow* en un interestratificado clorita/esmectita (tipo corrensite), como un producto

intermedio para la formación de la clorita. Este proceso fue mas intenso en las muestras del sondeo 1, posiblemente debido a que este sondeo está más próximo al domo y más expuesto a las soluciones alteradoras. La presencia en las muestras de este sondeo de esmectita con composición intermedia entre di y trioctaédrica parece que favorecerían esta transformación.

En otros trabajos se ha puesto de manifiesto el efecto que ha provocado el domo volcánico sobre las rocas circundantes. Delgado (1993) argumenta que la intrusión del domo produjo una intensa aureola de alteración sobre los materiales piroclásticos y que afectó a los procesos diagenéticos que estaban sufriendo los carbonatos marinos, como consecuencia del aumento de la temperatura.

Posteriormente, Pérez del Villar & al. (2003, 2005) exponen que la intrusión del domo probablemente produjo un efecto térmico y químico, con fluidos ricos en Mg, Fe y Mn, sobre las bentonitas de las tobas blancas y las biocalcarenitas próximas a este y transformó la calcita en carbonatos de Mg-Fe-Mn y las esmectitas ricas en Al en esmectitas ricas en Fe y en Mg.

Sin embargo, las esmectitas de las tobas blancas estudiadas en este trabajo y que proceden de los sondeos 2, 3 y 4, parece que no han sido afectadas por la intrusión del domo, ya que tienen una composición química similar a las esmectitas tomadas de bentonitas distales al domo, que han sido estudiadas en otros trabajos.

Por otro lado, atendiendo a las distintas formaciones litológicas estudiadas, se observan marcadas diferencias mineralógicas entre ellas. Así, en las muestras correspondientes a la formación de tobas blancas el contenido en filosilicatos es mayor, mientras que las procedentes de la formación *mass flow* y de las brechas andesíticas presentan un contenido más alto en minerales heredados de la roca piroclástica, como son el cuarzo, feldespatos y anfíboles.

Estas diferencias son debidas a que las tobas blancas presentan un contenido en vidrio y una porosidad mayor y, por lo tanto, una mayor capacidad de alteración que los materiales más arenosos (Delgado, 1993), lo que origina un mayor porcentaje de minerales neoformados. Estos resultados están, en general, de acuerdo con los

expuestos en Caballero et al. (1985b), que estudiaron muestras de los distintos niveles litológicos. La única diferencia es el contenido en zeolita, que está ausente en las muestras procedentes de la formación *mass flow*, mientras que en este trabajo la zeolita está presente en todas las formaciones litológicas, aunque es mayoritaria en las tobas blancas. También, los resultados son similares a los aportados por Linares et al. (1993), Delgado (1993) y Pérez del Villar et al. (2003, 2005) quienes estudiaron muestras de las tobas blancas. Aunque hay que resaltar el mayor contenido en calcita que presentan las muestras estudiadas en este trabajo.

Otra diferencia importante es la presencia en las muestras de la brechas andesíticas de un mineral interestratificado clorita/esmectita, sin determinar, y que está presente en todas las muestras. Según Fernández Soler (2002) la zona alta de la unidad de andesitas hornbléndicas, de donde procede la formación brechas andesíticas, correspondería a una roca *mass flow*, compuesta por brechas ricas en clastos de andesitas, inmersas en una matriz de grano fino. Dentro de esta zona la capa más alta está alterada a una roca rica en clorita, que da una coloración característica verde oscura y probablemente al mineral interestratificado clorita/esmectita que se ha detectado en las muestras.

## 6. CONCLUSIONES

El análisis mineralógico, químico y textural de las muestras pone de manifiesto las diferencias en la composición entre las formaciones litológicas estudiadas. Por un lado, la formación tobas blancas contiene un mayor porcentaje en filosilicatos, que están compuestos principalmente por esmectita dioctaédrica, tipo montmorillonita. Por otro, la formación litológica *mass flow* la de brechas andesíticas presentan un contenido más alto en minerales heredados de la roca piroclástica, fundamentalmente el cuarzo, feldespato y anfíbol. Los filosilicatos de la formación *mass flow* están constituidos por esmectita dioctaédrica tipo beidellita y por corrensitita, principalmente en las muestras del sondeo 1. En la formación brechas andesíticas la fracción arcillosa está constituida por esmectita y contenidos menores de un mineral interestratificado clorita/esmectita, sin identificar.

La composición química y las fórmulas estructurales de las partículas de esmectitas confirman estas diferencias. Las procedentes de las tobas blancas muestran una composición química, en general, bastante homogénea y las fórmulas estructurales presentan un predominio de la carga octaédrica frente a la tetraédrica, por lo que se las define como montmorillonitas. En función de los cationes octaédricos corresponden a montmorillonitas intermedias entre Tantalita y Wyoming y las cargas laminares son debidas a las sustituciones del Al octaédrico por Mg y, en menor proporción, por el Fe.

La composición química y las fórmulas estructurales de las esmectitas de la formación *mass flow* se caracterizan principalmente por tener un mayor contenido en Fe y Mg que las anteriores. Además, presentan una mayor heterogeneidad en relación a las de las tobas blancas. Esta heterogeneidad es debida, por un lado, a la proporción de la carga tetraédrica en relación a la octaédrica, por otro, a la variabilidad de las sustituciones en posiciones octaédricas y por último, a las variaciones de la carga laminar total. La variabilidad se presenta tanto entre distintas muestras, como entre partículas dentro de una misma muestra, en la que coexisten diferentes tipos de esmectita. Las fórmulas estructurales corresponden a montmorillonitas tipo Wyoming, Cheto e intermedias entre estas. Además, se

distinguen partículas en las que domina la carga tetraédrica y otras en que muestran una carga intermedia entre octaédrica y tetraédrica. La suma de los cationes octaédricos es más alta que en las tobas blancas, ya que varía desde 4.24 a 5.27, por lo que también están presentes esmectitas con composición intermedia entre dioctaédricas y trioctaédricas.

La mayor heterogeneidad composicional en las esmectitas de la formación *mass flow* es consecuencia de la roca madre de la que proceden, ya que se trata de un depósito epiclástico que ha sufrido transporte y engloba materiales de distinta composición. Mientras que las tobas blancas proceden de rocas piroclásticas de caída, compuesto por fragmentos de pómez y materiales de composición andesítico-dacítica.

La presencia de corrensita, especialmente en las muestras de la formación *mass flow* del sondeo 1, sugiere que ha habido un proceso de alteración de la esmectita (tipo saponita) que ha dado lugar a la formación de corrensita, como producto intermedio para la formación de clorita. Las observaciones mediante MEB parecen confirmar este proceso. Esta transformación probablemente fue favorecida por la intrusión del domo andesítico-riodacítico, que produjo un incremento de la temperatura y aportó las soluciones con Fe y Mg.

Sin embargo, las esmectitas de la formación tobas blancas no parece que hayan sido afectadas por la intrusión del domo, pues tienen una composición similar a las procedentes de las bentonitas alejadas del domo (por lo tanto, no afectadas por este) estudiadas por Pérez del Villar (2003, 2005). Mientras que las esmectitas de las tobas blancas situadas próximas al domo son ricas en Fe y en Mg. Esto puede ser debido a que las soluciones hidrotermales que aportó el domo dacítico afectaron de diferente manera a estos materiales, ya que las muestras de este estudio están más alejadas del domo.

Los datos obtenidos en este trabajo parecen indicar que en el área de Morrón de Mateo se produjo un proceso de bentonitización que afectó a las rocas piroclásticas bajo condiciones marinas. Posteriormente, se produjo un proceso de alteración propilítica por la acción de los fluidos hidrotermales, debido al aumento de la

temperatura provocado por la intrusión del domo dacítico-riodacítico. Este dio lugar a una intensa alteración de los materiales piroclásticos y modificó su composición química y mineralógica transformando la esmectita rica en Fe-Mg de la formación *mass flowa* un interestratificado ordenado clorita/esmectita (R1) al 50% (corrensita) y la esmectita-Al de las tobas blancas en esmectitas ricas en Fe y Mg, tal como ha sido descrito en Pérez del Villar et al. (2003, 2005).

Por lo tanto, en función de los datos expuestos, se puede decir, que la intrusión del domo ha sido posterior a la formación de la bentonita y posiblemente las temperaturas obtenidas mediante datos isotópicos (Delgado, 1993; Delgado y Reyes, 1993; Pérez del Villar et al., 2002, 2005) corresponden a las temperaturas de transformación de la esmectita y no a la de su formación (Pérez del Villar et al. 2002; 2005). Con ello parece confirmarse, por un lado, que el sistema natural de Morrón de Mateo sería un buen ejemplo de análogo natural del efecto térmico y químico que ejercerían los residuos radiactivos y la degradación de la cápsula de acero sobre la barrera bentonítica de ingeniería de un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP); y, por otro, que los datos aquí obtenidos corroboran la hipótesis de que las esmectitas alumínicas dioctaédricas sometidas a una interacción más intensa y prolongada con soluciones calientes ricas en Fe y Mg podrían conducir a la transformación en esmectitas trioctaédricas, posteriormente en corrensita y, por último, en clorita, proceso que haría perder todas las características fisico-químicas y fisico-mecánicas de las esmectitas dioctédricas candidatas para la fabricación de la barrera de ingeniería (Pérez del Villar et al., 2003, 2005). En este caso, y concretamente en la formación *Mass Flowa* este proceso se vería facilitado ya que el término de partida es una esmectita rica en Fe y Mg, que tiende hacia términos más trioctaédricos.

## **Referencias**

- Alt, J.C., Honnorez, J., Laverne, and Emmermann, R. (1986) Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, DSDP Hole 504B: Mineralogy, chemistry, and evolution of seawaterbasalt interactions. *Journal of Geophysical Research*, 91, 10309-10335.
- Augustín, V. (1973). Estudio geoquímico de las alteraciones de rocas volcánicas en el sector del Pozo de los Frailes. Cabo de Gata (Almería). Tesis Lic. Pp.260.
- Barahona, E (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Univ. Granada. Pp. 398.
- Bellon, H., Bordet, P. et Montenat, C. (1983) Chronologie du magnetismo néogene des Cordillères Bétiques (Espagne meridionale). *Bull. Soc. Geol. France*. 25 : 205-217.
- Benito, R. Garcia-Guinea, J. Valle-Fuentes, F.J. and Recio, P. (1998) Mineralogy, geochemistry and uses of mordenite-bentonite ash-tuff beds of Los Escullos, Almería, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 62. 229-240.
- Bordet, P. (1985) Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). *Doc. Et Trav. Igal Paris* 8, pp.70.
- Caballero, E. (1982) Composición química y mineralógica de las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería). Tesis Lic. Pp.198.
- Caballero, E. (1985) Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral Univ. Granada. Pp. 328.
- Caballero, E., Fernández Porto, M.J., Linares, J., Huertas, F. y Reyes, E. (1983) Las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería): Mineralogía, geoquímica y mineralogénesis; *Est. Geol.* 39: 121-140.
- Caballero, E., Reyes, Linares, J., and Huertas, F., (1985a). Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata region, Almería, SE Spain. *Miner. Petrogr. Acta* 29-A, 187-196.
- Caballero, E., Reyes, E., Yusta, A., Huertas, F. y Linares, J., (1985b) Las bentonitas de la zona sur de Cabo de Gata, Almería. *Geoquímica y mineralogía. Acta Geológica Hispánica* 20, 267-287.
- Caballero, E, Reyes, E., Huertas, F., Linares, J. y Puzzuoli, A. (1991) Early-stage smectites from pyroclastic rocks of Almería (Spain). *Chemical Geology*, 89: 353-358.
- Chang, H.K., Mackenzie, F.T., and Schoonmaker, J. (1986) Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite Brazilian offshore basins. *Clays and Clay Minerals*, 34, 407-423.
- Christidis G & Dunham A.C. (1993) Compositional variations in smectites Part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Miner*, 28, 255-273



Christidis G., Scott P.W. & Marcopoulos T. (1995) Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical evidence. *Clays Clay Miner.* 43, 63-77.

Cunningham, C.G., Arribas, J.R.A., Rytuba, J.J y Arribas, A. (1990) Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part I, evolution of the Los Frailes Caldera. *Mineral. Deposita* 25: S21-S22.

Delgado, A. (1993) Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral. Univ. Granada. Pp 413.

Delgado, A. and Reyes, E. (1993) Isotopic study of the diagenetic y hydrothermal origins of the bentonite deposits at Los Escullos (Almería, Spain). In: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. (Eds.), *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*, 675-678.

Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarinos, S y Villa, I.M. (1987) K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *N. Jb. Miner. Mh.* 24: 369-383.

Evarts, R. C. & Schiffman, P. (1983) Submarine hydrothermal metamorphism of the Del Puerto ophiolite, California, *American Journal of Science*, 283, 289-340.

Fernández Soler, J.M. (1992) El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Univ. Granada. Pp. 243.

Fernández-Soler, J. M. (2002) Thermal Effect: Morrón de Mateo outcrops. Geological setting Memoir. Barra II Project Report, 41pp.

García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J.L. y Marfil, R. (2005) Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Islands, Spain). *Sedimentary Geology* 174 237-253.

Güven N. (1988) Smectite. Pp. 497-559 in *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, editor). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 19. Mineralogical Society of America, Washington, DC.

Hoffman, J., and Hower, J. (1979) Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust-faulted disturbed belt of Montana, USA. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication*, 26, 55-79.

Inoue, A., Utada, M., Nagata, H., and Watanaber, T. (1984) Conversión of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science*, 6, 103-116.

Inoue, A. (1985) Chemistry of corrensite: a trend in composition of trioctahedral chlorite/smectite during diagenesis. *J. College Arts sciences, Chiba Uni.* B-18, 69-82.

Inoue, A. (1987) Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal and diagenetic alterations, Hokuroku Kuroko mineralization area, northeast Japan. *Proceedings of International Clay Conference, Denver, 1985*, 158-164.

Inoue, A. and Utada, M. (1991) Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. Geological Institute, College of Arts and Sciences, Chiba University, Chiba 260, Japan. The University Museum, University of Tokyo, 113, Japan. *American Mineralogist*, Vol 76, pages 628-640.

Jackson, M.L. (1969) *Soil Chemical Analysis-Advanced Course: 2<sup>nd</sup> Ed.*, published by the author, Madison, Wis., 895 pp.

Kacmaz, H. and Köktürk, U. (2006) Zeolites and coexisting authigenic minerals in miocene tuffs of the AlaÇati (Çesme) area, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 5, 587-597.

Linares, J. (1963) *Las bentonitas de Cabo de Gata. Estudio mineralógico y técnico. Tesis Doctoral. Univ. Granada. Pp.169.*

Linares, J. (1985) The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineral. Petrogr. Acta*. 29: 17-33.

Linares, J. (1987) Chemical evolutions related to the genesis of hydrothermal smectites, Almería, SE Spain. En: *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface* (Rodríguez-Clemente, R. y Tardy, Y. Eds.) CSIC-CNRS. Madrid. 567-584

Linares, J., Huertas, Reyes, E., Caballero, E., Barahona, E., Guardiola, J.L., Yañez, J., Romero, E. y Delgado, A. (1993) Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. *Publicación técnica 01/93. ENRESA*, 325 pp.

Liou, J.G., Seki, Y., Guillemette, R.N., and Sakai, H. (1985) Compositions and paragenesis of secondary minerals in the Onikobe geothermal system, Japan. *Chemical Geology*, 49, 1-20.

Lopez Ruiz, J, Cebriá, J.M. and Doblas, M. (2002) Cenozoic volcanism I: the Iberian peninsula. In: *The Geology of Spain* (W. Gibbons y T. Moreno, Eds.) *Geol. Soc. (London)*, 417-438.

Martín Vivaldi, J.L., y López Aguayo, F. (1975) Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería). *Bol. Geol. Miner*, 86, 187-192.

Meunier, A., Clement, Bouchet, A. and Beaufort, D. (1988) Chlorite-calcite and corrensite-dolomite crystallization during two superimposed events of hydrothermal alteration in the « Les Cretès » Granite, Vosges, France. *Canadian Mineralogist*, Vol. 26, pp. 413-422.

Moore, M. & Reynolds, JR. (1997) *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press.

Newman A.C.D. & Brown G. (1987) The chemical constitution of clays. Pp. 1-128 in: *Chemistry of Clays and Clay Minerals* (A.C.D Newman, editor). Mineralogical Society, London.

Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M. and Raya, J. (2003) Thermochemically-induced transformations in Al-

smectites from Morrón de Mateo: an analogue process of the clayey-barrier behavior (Cabo de Gata, Almería). BARRA II Project Thermal Effect. Informe técnico CIEMAT/DIAE/54450/3/03

Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M. and Quejido, A. J. (2005) Thermochemically induced transformations in Al-smectites: a Spanish natural analogue of the bentonite barrier behaviour in a radwaste disposal. *Applied Geochemistry* vol. 20, 2252-2282

Proust, D. (1983): Mécanismes de l'Altération Supergène roches Basiques. Étude des Arènes d'Orthoamphibolite du Limousin et de Glaucophanite de l'Île de Groix (Morbihan). Thèse de doctorat d'État, Poitiers Univ., France.

Reynolds, R.C., Jr (1985) NEWMOD a Computer Program for the Calculation of One-Dimensional Diffraction Patterns of Mixed-Layered Clays: R.C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover, NH, 03755.

Reyes, E. (1977) Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Univ. Granada. Pp.650.

Robinson, D., Bevis, R. E., Rowbotham, G. (1993): The characterization of mafic phyllosilicates in low grade metabasalts from eastern North Greenland. *American Mineralogist*, 78, 377-390.

Rytuba, J.J., Arribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Podwysoki, M.H., McKee, E.H., y Arribas, A. (1988): Rodalquilar deposits, Spain, first example of caldera-related epithermal gold mineralization in Europe: Part I, Caldera evolution. *Geol. Soc. Amer. Abstracts with Program*. 20: A351.

Schmidt, S. & Robinson, D. (1997): Metamorphic grade and porosity/permeability controls on mafic phyllosilicate distributions in a regional zeolite to greenschist facies transition of the North shore Volcanic Group, Minnesota. *Geological Society of America Bulletin*, 109, 638-697.

Schultz, L.G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Surv. Prof. Paper*, Washington. 391-c.

Utada, M., Nagata, H. & Watanabe, T. (1984): Conversión of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of Ohya district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science* 6, 103-116.

Velde B. (1985) Clay minerals, a physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, Vol. 40, Elsevier, New York, 562 pp.

White A.F. (1983) Surface chemistry and dissolution Kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 805-815.

Zeck, H.P., Maluski, H. and Kristensen, A.B. (2000) Revised geochronology of the Neogene calc-alkaline volcanic suite in Sierra de Gata, Alborán volcanic province, SE Spain. *Jour. Geol. Soc. London* 157, 75-81.